COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 MAI 1898,

PRÉSIDENCE DE M. WOLF.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie que, en raison des fêtes de la Pentecôte, la séance du lundi 30 mai sera remise au mardi 31.

Notice sur M. Souillart, *Correspondant pour la Section d'Astronomie;* par M. O. Callandreau.

« Il y a une année à peine, M. Souillart était élu Correspondant en remplacement de M. Gyldén. L'Académie voulait montrer dans quelle estime elle tenait le savant Auteur qui, pendant une trentaine d'années, avait consacré ses loisirs à l'étude de la théorie des satellites de Jupiter et réussi à apporter d'importants compléments au chef-d'œuvre de Laplace.

» C'est dans l'enseignement de M. Puiseux à l'École Normale que M. Souillart puisa le goût des travaux de Mécanique céleste. Plus tard, le perfec-

tionnement de la théorie des satellites de Jupiter lui fut recommandé comme sujet de thèse. L'*Essai sur la théorie analytique des satellites de Jupiter,* inséré en 1865 dans les *Annales de l'École Normale,* contenait en germe deux grands Mémoires : l'un, publié, en 1880, dans le Recueil de la Société Royale astronomique de Londres, consacré à la théorie analytique du mouvement des satellites ; l'autre, faisant partie du tome XXX des *Mémoires des Savants étrangers,* consacré à la réduction des formules en nombres. On ne doit pas omettre de citer à la suite la série de Notes parues dans les tomes X, XI et XII du *Bulletin astronomique*.

» L'ensemble de ces travaux a servi de base à l'exposition que M. Tisserand a faite de la théorie des satellites de Jupiter dans le tome IV de son *Traité de Mécanique céleste*. La théorie de M. Souillart est en quelque sorte parallèle à celle de Laplace ; la méthode de la variation des constantes, avec le perfectionnement indiqué par Poisson pour tenir compte de la variation rapide de certains éléments, est employée d'une manière systématique.

» M. Souillart a su se borner ; il a concentré son activité scientifique sur un sujet d'un intérêt exceptionnel : les satellites de Jupiter nous offrent, dit Laplace, par la promptitude de leurs révolutions, tous les grands changements que le temps ne développe qu'avec une extrême lenteur dans le système planétaire.

» Savant modeste et laborieux, M. Souillart s'est astreint à suivre Laplace, en le complétant au besoin. Cependant son nom restera dans la Science aussi bien que s'il s'était essayé à des recherches originales.

» Il ne faut pas oublier ici un autre titre à la reconnaissance des astronomes et des savants : le concours très utile qu'il apporta à la réimpression des Œuvres de Laplace, sous les auspices de l'Académie.

» M. Souillart était sorti d'une condition modeste. Ses heureuses dispositions pour les Lettres aussi bien que pour les Sciences le prédestinaient à l'École Normale où il entra en 1851. Au sortir de l'École, il fut successivement professeur au lycée de Saint-Omer, professeur de Mathématiques spéciales et en même temps attaché à la Faculté des Sciences de Nancy ; enfin, en 1873, professeur de Mécanique rationnelle à la Faculté des Sciences de Lille et, quelques années plus tard, d'Astronomie. Notre Confrère, M. Boussinesq, pendant quatorze ans, à Lille, collègue de M. Souillart, a pu apprécier la nature délicate de l'homme, la modestie du savant.

» Le désir de M. Souillart, sur la fin de sa vie, était de voir poursuivre ses travaux par un jeune astronome jusqu'à la construction des Tables. Il

faut espérer que ce désir sera réalisé. Sans doute, il s'agit là d'une entreprise de longue haleine qui réclame de la persévérance. Mais l'exemple même de M. Souillart ne montre-t-il pas tout le profit qu'il y a pour un savant à ne pas disperser ses efforts? »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques remarques relatives aux périodes des intégrales doubles et aux cycles à deux dimensions dans les surfaces algébriques*. Note de M. **Émile Picard**.

« 1. Dans l'étude des intégrales abéliennes relatives à une courbe algébrique, on distingue assez généralement les périodes en périodes polaires (ou encore logarithmiques) et périodes cycliques : cette classification est très nette. Pour les intégrales doubles, la distinction des périodes en plusieurs catégories peut, au contraire, donner naissance à quelques difficultés [1]. Je me propose de le montrer sur un exemple très simple. Considérons la surface du troisième ordre

$$x^3 + y^3 + z^3 = 1$$

et l'intégrale double

$$\int\int \frac{y\,dx\,dy}{z}. \tag{1}$$

» En posant

$$y = \sqrt[3]{1 - x^3}\,t, \qquad z = \sqrt[3]{1 - x^3}\,\sqrt[3]{1 - t^3},$$

l'intégrale devient

$$\int\int \sqrt[3]{1 - x^3}\,\frac{t}{\sqrt[3]{1 - t^3}}\,dx\,dt,$$

et l'on trouve immédiatement des périodes de l'intégrale double. Si, en effet, ω et $\omega\varepsilon$ (ε étant une racine cubique imaginaire de l'unité) sont les périodes de l'intégrale simple

$$\int \sqrt[3]{1 - x^3}\,dx,$$

---

[1] Aussi j'ai renoncé à la considération de la nature des périodes pour définir les intégrales doubles de *seconde* espèce, et j'ai suivi une tout autre voie (*Comptes rendus*, 6 décembre 1897 et 24 janvier 1898).

et que, pareillement, Ω et $\Omega\varepsilon$ désignent les périodes de l'intégrale simple

$$\int \frac{t\,dt}{\sqrt[3]{1-t^3}},$$

il est clair que l'intégrale double (1) admettra les périodes

(2) $$\omega\Omega \quad \text{et} \quad \omega\Omega\varepsilon.$$

» Or, la surface considérée du troisième degré étant unicursale, nous pouvons exprimer x, y et z en fonctions rationnelles de deux paramètres u et v; soit, par exemple,

$$x = \frac{A}{D}, \qquad y = \frac{B}{D}, \qquad z = \frac{C}{D}$$

où

$$\begin{aligned} A &= -\varepsilon^2 u - v - \varepsilon u^2 v^2, \\ B &= \varepsilon v + \varepsilon^2 u + u^2 v^2, \\ C &= 1 + \varepsilon u^2 v + \varepsilon^2 u v^2, \\ D &= \varepsilon + u^2 v + \varepsilon u v^2. \end{aligned}$$

» En substituant dans l'intégrale (1), on a, à un facteur numérique près, l'intégrale double de fraction rationnelle

(3) $$\iint \frac{BC}{D^3}\,du\,dv.$$

» Elle admet deux périodes correspondant à (2); en cherchant les cycles à deux dimensions qui les donnent dans l'espace indéfini (u, v), on reconnaît qu'ils ont des sortes de pointement à l'infini. D'après leur origine, il est naturel de regarder les deux périodes précédentes de l'intégrale (3) comme des périodes cycliques, circonstance qui paraît au premier abord paradoxale pour une intégrale double de fonction rationnelle. Si l'intégrale (3) avait été donnée *a priori*, on n'aurait peut-être pas songé à regarder les expressions (2) comme périodes de cette intégrale.

» 2. Je ferai une seconde remarque relative à la connexion à deux dimensions des surfaces algébriques. J'ai défini avec précision (*Théorie des fonctions algébriques de deux variables*, page 84) ce que l'on devait entendre par le nombre p_2 relatif à une surface algébrique, *quand on en a une représentation analytique bien déterminée*. Mais une circonstance peut se présenter, qui demande quelques explications complémentaires. Il est possible que, pour deux surfaces se correspondant point par point, on

trouve des valeurs différentes de p_2. Ce résultat n'a rien d'étonnant au point de vue géométrique; il tient à la présence de points fondamentaux dans la correspondance birationnelle entre les deux surfaces. Mais, au point de vue de la théorie des fonctions, on doit s'attacher uniquement à considérer des nombres invariants pour toute correspondance birationnelle. Pour une surface donnée, parmi les $p_2 - 1$ cycles distincts à deux dimensions, que l'on peut construire, il y en a un certain nombre r susceptibles d'être, par une déformation continue, ramenés à des cycles correspondant à une relation analytique entre x, y et z. Il semble alors que l'on pourrait substituer au nombre p_2 le nombre

$$p'_2 = p_2 - r,$$

qui gardera véritablement un caractère invariant. C'est le seul qui soit intéressant pour les périodes des intégrales doubles provenant d'une fonction de variables complexes, car les r cycles dont nous avons parlé plus haut ne donneront évidemment pas naissance à des périodes pour ces intégrales.

» Dans un récent et très intéressant travail consacré à la topologie des surfaces algébriques, un géomètre danois, M. Poul Heegard, a montré les difficultés qui se présentaient dans le calcul du nombre p_2; on ne saurait trop insister non plus sur la diversité des points de vue qui peuvent être admis dans les définitions initiales. Les questions relatives à la connexion à deux dimensions dans les surfaces algébriques et particulièrement la recherche précise du nombre p'_2 présentent donc encore quelques difficultés. Il me semble, au contraire, que les principes relatifs à la connexion linéaire sont fixés dans leurs traits essentiels; mais dans cette partie de la théorie on doit souhaiter d'avoir des exemples de surfaces possédant effectivement des cycles linéaires d'un caractère moins particulier que celles qui ont été indiquées jusqu'ici; je me propose d'indiquer prochainement de tels exemples. »

CHIMIE. — *Nouvelles recherches sur les réactions développées entre le pyrogallol et l'oxygène en présence des alcalis;* par **M. Berthelot.**

« J'ai poursuivi mes expériences sur l'oxydation du pyrogallol par l'oxygène libre, en présence des alcalis, afin d'en préciser davantage les caractères et les produits. J'ai reconnu d'abord que cette oxydation varie

considérablement, suivant la nature des alcalis mis en présence : potasse, soude, baryte, ammoniaque.

I.

» I. *Potasse.* — Je rappellerai que, la potasse étant employée dans la proportion de 1 équivalent ou plus, la dose d'oxygène absorbée s'élève à 3 atomes, ainsi que je l'ai exposé en détail; cette absorption se faisant surtout régulièrement en présence de 3 molécules de potasse

$$C^6H^6O^3 + 3KOH, \quad \text{absorbe } O^3.$$

» II. *Soude.* — La réaction est la même avec la soude, ainsi qu'on pouvait s'y attendre. En opérant avec des liqueurs concentrées, suivant les rapports $C^6H^6O^3 + 3NaOH$, j'ai trouvé pour 126^{gr} de pyrogallol : $48^{gr},6$ d'oxygène absorbé, c'est-à-dire O^3. Chaque centimètre cube de la solution de pyrogallol (1 molécule $= 400^{cc}$) absorbait sensiblement 90^{vol} d'oxygène à la température ordinaire en présence de la soude, comme en présence de la potasse, toujours aux environs de 15°. Les neuf dixièmes de cette absorption ont lieu très rapidement. On a obtenu en même temps un volume d'oxyde de carbone égal aux 2,2 centièmes du volume de l'oxygène absorbé.

» La liqueur additionnée d'acide sulfurique étendu, soit $1\frac{1}{2}SO^4H^2$, plus un léger excès, dégage immédiatement à froid de l'acide carbonique. Mais la réaction n'est devenue complète qu'en portant la liqueur à l'ébullition, l'acide carbonique paraissant engagé, en partie au moins, dans une combinaison peu stable, de l'ordre des éthylcarbonates ou de l'acide orsellique. Le volume total du gaz carbonique ainsi dégagé surpasse un peu une molécule, CO^2, par molécule de pyrogallol initial.

» Les dissolutions de pyrogallate de potasse saturées d'oxygène se comportent de même, en dégageant sensiblement la même quantité d'acide carbonique : j'y reviendrai tout à l'heure. J'ajouterai dès à présent qu'il ne se forme aucun acide volatil, à dose notable, dans ces conditions, à l'exception de traces presque insensibles d'acide formique. Il n'y a pas notamment d'acide acétique.

» III. *Baryte.* — La baryte se comporte tout autrement que la potasse et la soude. J'ai opéré d'abord avec des dissolutions de baryte presque saturées, à la température ordinaire (1 molécule $BaO, H^2O = 12^{lit}$), employées dans les rapports que voici : $C^6H^6O^3 + \frac{3}{2}(BaO, H^2O)$. L'oxygène étant ajouté d'un seul coup : la liqueur a absorbé, en une heure, à 11°, 11^{gr}

d'oxygène; après vingt-quatre heures, $14^{gr},9$, et l'action s'est arrêtée là, même après plusieurs jours. En même temps il s'est produit un abondant précipité. L'oxygène absorbé était voisin de 1 atome seulement, au lieu de 3 atomes absorbés avec la potasse et la soude.

» Deux autres expériences ont été faites selon les rapports

$$C^6H^6O^3 + \frac{1,33}{2}(BaO, H^2O).$$

L'oxygène étant ajouté d'un seul coup, cette liqueur l'absorbe lentement, en se colorant d'une teinte noir violacé.

» Après deux heures et demie, $26^{gr},5$ d'oxygène étaient absorbés; après cinq jours : $30^{gr},9$.

» Dans un autre essai, on a trouvé seulement $28^{gr},9$; en même temps il s'était formé un précipité noirâtre considérable.

» Ces deux essais donnent une valeur un peu plus faible que 2 atomes d'oxygène absorbé par 1 molécule de pyrogallol en présence de la baryte. En outre, circonstance singulière, l'absorption est moitié plus faible en présence d'un excès de baryte : circonstance attribuable, sans doute, à la solubilité moindre du produit oxydé qui se précipite tout d'abord en présence d'un excès de baryte. C'est cette anomalie qui a engagé à répéter deux fois l'expérience.

» Quant à l'oxyde de carbone, formé en présence de $0,67(BaO, H^2O)$, l'action de l'oxygène étant épuisée, son volume constituait seulement 6 millièmes du volume de l'oxygène absorbé. En présence de $\frac{3}{2}(BaO, H^2O)$, 4 millièmes : nombres qui représentent le tiers environ des rapports observés avec la potasse, dans les mêmes conditions.

» Ajoutons que le produit de la réaction opérée en présence de $0,67(BaO, H^2O)$ a été filtré, pour séparer le liquide du précipité. Le liquide agité avec de l'éther ne lui a rien cédé; ce qui prouve qu'il ne contenait ni pyrogallol libre, ni principe analogue à la purpurogalline. Le précipité, traité successivement par l'alcool absolu, puis par l'éther, a donné le même résultat négatif. Les mêmes épreuves, accomplies sur les produits obtenus en présence de $\frac{3}{2}(BaO, H^2O)$, ont aussi abouti à un résultat négatif.

» IV. *Ammoniaque*. — L'action de l'ammoniaque offre un intérêt particulier, car elle se distingue également de celle de la potasse et de celle de la baryte. On a opéré suivant les rapports que voici :

$$C^6H^6O^3(1 \text{ molécule} = 400^{cc}) + 3AzH^3(1 \text{ molécule} = 200^{cc}).$$

» L'absorption de l'oxygène est tout d'abord prompte et considérable. Elle se poursuit de plus en plus lentement. Au bout de seize jours, l'action paraissant arrivée à son terme, on a analysé les produits. 1^{vol} de la solution pyrogallique avait absorbé 124^{vol} d'oxygène vers 15°; chiffre supérieur d'un tiers au volume absorbé par la même liqueur, en présence de la potasse ou de la soude. Tout calcul fait, on trouve, par molécule, $C^6H^6O^3$, $66^{gr},4$ d'oxygène absorbés; c'est-à-dire sensiblement 4 atomes, au lieu de 3 absorbés avec la potasse ou la soude.

» J'avais pensé que cet excès résultait d'une oxydation spéciale de l'ammoniaque, transformée en azotate; mais la liqueur, chauffée avec un sel ferreux acide, dans les conditions connues du dosage des azotates, n'a pas dégagé de bioxyde d'azote, circonstance qui n'exclut pas, d'ailleurs, la formation possible de quelque composé azoïque, de l'ordre de l'azobenzol ou de l'azoxybenzol.

» La liqueur obtenue par l'oxydation du pyrogallol en présence de l'ammoniaque, traitée ensuite à froid par l'acide sulfurique étendu en excès, donne lieu à un abondant précipité et à une formation d'acide carbonique, dont le poids total a été trouvé égal à $31^{gr},2$; soit $0,71\,CO^2$ pour $C^6H^6O^3$. Ce chiffre est inférieur de moitié environ à celui du poids de l'acide carbonique développé après l'action de l'oxygène sur le pyrogallol en présence de la potasse.

» Quant à l'oxyde de carbone formé pendant l'absorption de l'oxygène en présence de l'ammoniaque, son volume constituait les six millièmes environ de celui de l'oxygène absorbé : valeur voisine de la moitié du chiffre observé avec la potasse, dans les mêmes conditions.

II.

» Quelle est la nature des produits formés dans l'oxydation du pyrogallol par l'oxygène libre, sous l'influence des alcalis employés en excès? C'est ce que je vais examiner maintenant.

» Cette oxydation donne lieu à des produits successifs, qui semblent résulter de la décomposition d'un premier composé $C^6H^5KO^6$, ainsi que je l'ai indiqué dans ma première Note. Les produits initiaux de l'oxydation se rattachent à la purpurogalline, matière obtenue au moyen du pyrogallol, dans des conditions très diverses.

» Ils peuvent être extraits, en agitant les produits avec de l'éther; ils sont rouges, cristallisés et se colorent en un bleu fugace au contact de

l'air et des alcalis, mais, comme la purpurogalline, sans en présenter la composition.

» Voici l'analyse de deux produits intermédiaires, ainsi formés par oxydation incomplète :

» A. Produit extrait directement, en agitant la liqueur alcaline avec l'éther

$$C = 55,88; \quad H = 4,71; \quad O = 39,41.$$

» B. Produit extrait en agitant la liqueur avec l'éther, après l'avoir additionnée d'un excès notable d'acide sulfurique

$$C = 55,49; \quad H = 4,62; \quad O = 39,89,$$
$$C = 55,45; \quad H = 4,78; \quad O = 39,74.$$

» Ces nombres sont voisins de la formule $C^{20}H^{20}O^{11}$, qui exigerait

$$C = 55,81; \quad H = 4,65; \quad O = 39,54$$

et qui répond à un composé différant de la purpurogalline, $C^{20}H^{16}O^{9}$, par 2 molécules d'eau : $2H^2O$.

» Je me suis attaché particulièrement aux produits d'une oxydation finale et prolongée. J'ai opéré avec une dissolution renfermant $\frac{1}{40}$ de molécule, soit 3gr,15 de pyrogallol, $C^6H^6O^3$, dissous dans 10cc de liquide, et mis en présence de 3KOH, dissoute dans 75cc.

» 1° *Oxygène.* — J'ai mesuré d'abord l'absorption de l'oxygène au bout de seize jours de réaction sur le mercure, avec agitation fréquente; cette absorption a été trouvée exactement de 1gr,19 (au lieu de 1gr,20 pour O^3).

» 2° *Oxyde de carbone.* — Le volume de l'oxyde de carbone formait les 2,2 centièmes de celui de l'oxygène absorbé.

» 3° *Acide carbonique.* — Le poids de l'acide carbonique produit sous l'influence de l'acide sulfurique, équivalant à la potasse, s'est élevé à 1gr,24.

» 4° *Produits insolubles et acides volatils.* — Le liquide, porté à 500cc, a été concentré par distillation jusqu'à réduction à 100cc environ, puis filtré; ce qui a laissé sur le filtre un poids de matière insoluble égal à 0gr,025.

» Le produit distillé offrait une réaction acide presque insensible; on l'a neutralisé par la baryte, évaporé au bain-marie, repris par l'eau, pour séparer le carbonate de baryte, etc. Finalement, le produit sec s'élevait à quelques milligrammes; il ne renfermait que des traces douteuses de formiate.

» Il résulte de cette observation qu'il ne se forme pas d'acides volatils en dose notable dans la réaction de l'oxygène sur le pyrogallate de potasse.

» 5° *Matière soluble dans l'éther.* — Le liquide concentré par distillation a été agité ensuite avec l'éther à plusieurs reprises; l'éther décanté, filtré, évaporé, a donné une matière extractive pesant $0^{gr},315$ (après dessiccation sur l'acide sulfurique concentré). Cette matière a été analysée; elle a donné sur 100 parties

$$C = 48,22; \qquad H = 4,32; \qquad O = 47,46;$$

ce qui répond sensiblement aux rapports $(C^4H^4O^3)^n$; soit :

$$C = 48,0; \qquad H = 4,0; \qquad O = 48,0.$$

» Le poids de cette matière, d'après ce qui précède, s'élevait à 10 centièmes de celui du pyrogallol.

» Un autre essai, effectué sur un poids de pyrogallol onze fois moindre, a fourni 9,3 centièmes.

» 6° *Matière soluble dans l'eau.* — Le liquide épuisé par l'éther a été concentré à 50^{cc} environ et additionné de trois fois son volume d'alcool absolu, afin de précipiter le sulfate de potasse; on a filtré et lavé à l'alcool à plusieurs reprises. On a distillé l'alcool et ramené les liqueurs à 50^{cc}. Sur 10^{cc} on a déterminé (par pesée de sulfate de baryte) l'acide sulfurique excédant et on l'a précipité complètement, dans la totalité du liquide, par une dissolution équivalente de baryte caustique. On a évaporé la dernière liqueur, d'abord au bain-marie, puis dans le vide sec jusqu'à poids constant. Il est resté une matière brune, solide, amorphe, pesant $2^{gr},71$, exempte de cendre : soit 86 centièmes du poids du pyrogallol. D'après analyse, elle contenait sur 100 parties

$$C = 46,85; \qquad H = 4,04; \qquad O = 49,11.$$

» Dans un autre essai, effectué sur $0^{gr},270$ de pyrogallol, le rendement a dépassé 80 centièmes et la matière renfermait

$$C = 46,6; \qquad H = 3,8; \qquad O = 49,7.$$

Ces nombres conduisent aux rapports $(C^5H^5O^4)^n$, soit

$$C = 46,51; \qquad H = 3,87; \qquad O = 49,62.$$

» On peut admettre $C^{20}H^{20}O^{16}$, représentant le terme extrême de l'oxydation. En fait, ce corps, joint à l'acide carbonique, en constitue le

produit principal. Mais, avant d'examiner la question de plus près, résumons les résultats des analyses précédentes dans un Tableau, qui en mettra en évidence les éléments, afin de vérifier si aucun produit essentiel ne nous a échappé.

» État initial : $C^6H^6O^3 + O^3$, soit $126 + 48 = 174$;

$$C = 72; \quad H = 6; \quad O = 96.$$

» État final :

		C.	H.	O.
49,6 gr	CO^2	13,5	0	36,1
0,9	CO	0,4	0	0,5
12,6	$(C^4H^4O^3)^n$	6,2	0,5	5,9
108,4	$(C^5H^5O^4)^m$	50,9	4,4	53,3
0,8	Produit précipité par l'acide sulfurique.	0,5	0,04	0,46
172,3		71,5	4,9	96,2

» Le carbone et l'oxygène se retrouvent sensiblement. Mais il y a un déficit sur l'hydrogène, s'élevant au cinquième environ : ce qui signifie que pendant le cours des traitements et évaporations, au contact de l'air, le produit a éprouvé une oxydation partielle, qui lui a enlevé, sous forme d'eau, le cinquième de son hydrogène. Nous devrons donc ajouter au système initial 9gr d'oxygène et au système final 10gr d'eau formée : ce qui donne pour le système initial

$$C^6H^6O^3 + O^{3,54}$$

pesant 183gr, dont 105gr d'oxygène; et pour le système final 182gr,3, dont 10gr d'eau.

» La composition des produits isolés conduit aux mêmes combinaisons et permet de les préciser davantage. En effet, le produit principal, plus riche en oxygène et plus pauvre en carbone, répond à la formule brute $C^5H^5O^4$, c'est-à-dire qu'il est formé d'après l'équation

$$n(C^6H^6O^3 + O^{3,5}) = (C^5H^5O^4)^n + n(CO^2 + \tfrac{1}{2}H^2O),$$

laquelle correspond sensiblement aux quantités d'acide carbonique et d'eau formées; sauf un léger excès sur lequel je vais revenir.

» La formule brute $C^5H^5O^4$ doit être évidemment multipliée par un coefficient élevé pour représenter le poids moléculaire du composé. La formule véritable est probablement $C^{20}H^{20}O^{16}$, qui répond à un degré plus avancé d'oxydation que le composé signalé plus haut aux débuts de la

réaction, $C^{20}H^{20}O^{11}$. Ajoutons que ce dernier diffère de la purpurogalline $C^{20}H^{16}O^{9}$ par deux molécules d'eau.

» Tous ces composés se rattachent ainsi à une même constitution et dérivent du pyrogallol par des équations similaires, qui rendent compte de la formation jusqu'ici inexpliquée de la purpurogalline :

Purpurogalline	[1]	$4C^6H^6O^3 + 9O = C^{20}H^{16}O^9 + 4CO^2 + 4H^2O$ (1)
Son hydrate	[2]	$4C^6H^6O^3 + 9O = C^{20}H^{20}O^{11} + 4CO^2 + 2H^2O$
Composé suroxydé....	[3]	$4C^6H^6O^3 + 14O = C^{20}H^{20}O^{16} + 4CO^2 + 2H^2O$

» Le carbone de quatre molécules de pyrogallol est ainsi condensé dans les produits de leur transformation. Mais il est probable que cette condensation n'est pas directe, c'est-à-dire qu'elle s'effectue, comme d'ordinaire, par l'intermédiaire d'un principe aldéhydique, tel qu'un quinon, formé tout d'abord. Soit le trioxyquinon

$$C^6H^4O^5, \text{ équivalant à } C^6H^6O^6 - H^2O,$$

engendré par la fixation de O^3. Ce composé serait altérable sous les influences successives des alcalis et des acides, comme l'est le quinon ordinaire, et il se dédoublerait avec condensation :

$$4C^6H^4O^5 = C^{20}H^{16}O^{12} + 4CO^2;$$

le produit fixant aussitôt 2 molécules d'eau, $2H^2O$, et 2 atomes d'oxygène libre, O^2, pour fournir le composé final analysé $C^{20}H^{20}O^{16}$.

» Les poids relatifs des produits sont conformes à cette manière de concevoir les phénomènes.

» Abordons maintenant la formation du composé secondaire, soluble dans l'éther, $(C^4H^4O^3)^n$. A première vue, ce composé dérive du composé principal par oxydation et perte d'acide carbonique

$$C^5H^5O^4 + O^{1,5} = C^4H^4O^3 + CO^2 + \tfrac{1}{2}H^2O,$$

ou plutôt

[4] $$C^{20}H^{20}O^{16} + 6O = C^{16}H^{16}O^{12} + 4CO^2 + 2H^2O.$$

---

(1) La purpurogalline se produit dans une multitude de circonstances; mais l'équation de sa formation n'a pas été précisée jusqu'ici. Dans une oxydation ménagée, la fixation d'oxygène correspondante peut être moindre, avec formation d'un produit complémentaire, qu'une oxydation plus profonde transformerait en eau et acide carbonique, conformément à l'équation [1]. Divers corps analogues, d'ailleurs, paraissent avoir été confondus avec la véritable purpurogalline de A. Girard et de Clermont.

» En admettant cette formation, nous devrons ajouter à l'acide carbonique, formé en même temps que le poids du composé $C^{20}H^{20}O^{16}$, retrouvé à la fin, une proportion nouvelle renfermant 1,55 de carbone et 4,0 de carbone.

» D'après l'équation [3], la dose de l'acide carbonique devrait s'élever à 44^{gr}, renfermant 12^{gr} de carbone et 32^{gr} d'oxygène; et, d'après l'équation [4], on y ajoutera $5^{gr},55$ d'acide carbonique, ce qui fait en tout $49^{gr},55$. Or nous avons trouvé $49^{gr},6$; ce qui concorde très bien [1].

» Les observations et les dosages qui viennent d'être exposés rendent un compte aussi complet que possible de l'oxydation du pyrogallol, sous l'influence de l'oxygène libre, et la rattache à la formation si générale de la purpurogalline. Ils mettent en même temps en évidence la tendance de la molécule pyrogallique, dérivée régulière de celle de la benzine, à se scinder par une oxydation qui détruit le système cyclique fondamental. On peut concevoir cette destruction de la façon suivante : Sur les trois molécules d'acétylène, qui ont concouru par leur soudure à constituer une molécule de benzine, c'est-à-dire un polymère relativement saturé, deux sont brûlées et changées en acide carbonique et en eau, tandis que le résidu de la troisième demeure soudé avec trois autres molécules du pyrogallol initial, de façon à constituer un système cyclique nouveau et plus compliqué, de l'ordre du triphényléthane.

» Il serait facile de construire une formule dite *de constitution* qui représentât cette condensation moléculaire. En tout cas, les transformations de ce genre, dans la série aromatique, ne sont pas sans exemple et elles méritent toute l'attention des chimistes. »

PHYSIOLOGIE. — *La Chronophotographie appliquée à l'étude des actes musculaires dans la locomotion.* Note de M. **Marey**.

« Le but final des applications de la Chronophotographie à l'étude de la locomotion n'est pas seulement de nous faire connaître les attitudes réelles

---

(1) La dose d'oxyde de carbone formée est trop petite pour qu'il soit possible d'en préciser l'origine. Peut-être résulte-t-elle d'un simple dédoublement d'une portion du système $(C^5H^5O^4 + \frac{1}{2}O)^n$ en $(C^4H^4O^3 + CO + \frac{1}{2}H^2O)^n$. Ce dédoublement ne modifierait pas sensiblement les données calculées pour représenter les résultats trouvés dans nos expériences.

de l'animal en mouvement. La portée de cette méthode est plus grande; elle permet, en effet, de déterminer les actes qui se passent à l'intérieur des membres, les mouvements des leviers osseux, les allongements et les raccourcissements alternatifs des différents groupes musculaires. Elle nous fait assister ainsi au jeu des forces motrices dont la progression de l'animal et le mouvement de ses membres ne sont que les effets.

» Pour obtenir ces renseignements complexes, la marche à suivre est un peu laborieuse, mais les résultats qu'elle donne valent bien quelques efforts. Voici la série des opérations nécessaires pour obtenir les renseignements dont je viens de parler.

» Il faut : 1° Recueillir, par la Chronophotographie, la série des attitudes que prend l'animal aux instants successifs d'un pas de l'allure étudiée;

» 2° Sacrifier l'animal et préparer son squelette;

» 3° Photographier, à la même échelle que l'animal lui-même, le squelette des membres à l'état frais, puis les pièces de ce squelette sèches et préparées;

» 4° Disposer en série les silhouettes des attitudes successives de chaque membre, chacune de ces attitudes occupant sur le papier la position qu'elle avait dans l'espace aux instants successifs considérés;

» 5° Découper, sous forme de gabarits, les images photographiques des différentes pièces osseuses et les disposer dans chacun des profils des membres, de façon que le squelette occupe dans ces profils la position unique imposée pour chaque attitude, puis dessiner dans ce profil le squelette avec la position qui lui appartient;

» 6° Rechercher, pour chaque muscle, le point qui correspond à ses insertions moyennes;

» 7° Joindre par une ligne les deux points qui correspondent aux insertions d'un même muscle; ces lignes auront des longueurs variables suivant l'attitude du membre et permettront de savoir, en chaque cas, quels muscles se raccourcissent et quels autres s'allongent;

» 8° Enfin tracer la courbe des changements de longueur des différents muscles en portant en ordonnées ces longueurs aux instants successifs comptés sur l'axe des x.

» Le résultat de cette série d'opérations est de nous montrer quels sont, chez un animal, les muscles dont l'action est synergique, et quels muscles sont antagonistes, et enfin comment se succèdent, coïncident ou alternent ces actions musculaires pour produire le mouvement considéré.

» La connaissance de ces actes physiologiques explique et complète les

notions cinématiques et mécaniques fournies déjà par l'emploi de la Chronophotographie et par celui des dynamomètres enregistreurs.

» De plus longs développements sont maintenant nécessaires pour motiver chacune des opérations qui viennent d'être énumérées et pour en décrire l'exécution.

» Je prendrai pour exemple les études faites sur le cheval.

» Il faudra, nous l'avons dit, posséder le squelette de l'animal même dont on a soumis les allures à la Chronophotographie. Cela constitue la plus grande difficulté de l'expérience, si l'on opère sur un animal de prix. Une circonstance favorable est venue lever cette difficulté.

» Les étalons des haras de l'État, lorsqu'on les réforme, doivent être abattus; M. le professeur Le Hello a pu ainsi obtenir que l'étalon *Tigris*, du haras du Pin, fût envoyé à la Station physiologique pour y être abattu dès qu'on aurait photographié ses allures. Des séries d'images ont été prises au pas et surtout au trot, car *Tigris* était un trotteur, et c'est à cette allure seulement qu'il développait toutes ses qualités.

» La *fig*. 1 montre des séries chronophotographiques prises sur divers chevaux libres ou montés, à différentes allures.

» Sur ces images séparées, il serait difficile de saisir les changements qui se sont produits entre deux attitudes successives; j'ai donc recouru à un procédé qui rassemble sur une seule feuille de papier ces images diverses, en donnant à chacune la position qu'elle occupait par rapport aux autres; enfin, pour éviter la confusion, j'ai étudié séparément l'action de chacun des membres, sauf à recombiner ultérieurement ces figures partielles pour en restituer l'ensemble.

» Le Tableau I, *fig*. A, montre la série des attitudes du membre antérieur droit pendant la durée d'un pas. Voici comment elle a été obtenue :

» La bande pelliculaire qui porte la série des images chronophotographiques est placée dans une lanterne à projection; le faisceau lumineux, réfléchi sur un miroir à 45°, forme l'image du cheval sur une feuille de papier à dessin horizontale. On suit à la plume le contour de l'image représentant la tête et le membre antérieur droit du cheval; on trace également la ligne du sol et, sur cette ligne, un petit trait vertical qui servira de repère dans les projections ultérieures. La première image qu'on décalque est la dernière de celles qui correspondent à la durée d'un pas.

» Passant à l'image n° 2 (celle qui précédait immédiatement la silhouette qu'on vient de décalquer), on dispose la planche à dessin de façon que

Fig. 1. — Allures diverses du cheval (Chronophotographie).



cette seconde image soit bien placée, ce que l'on juge par la parfaite coïncidence de deux *repères* : d'une part, la ligne du sol doit se superposer à celle qui est déjà tracée, et, d'autre part, le repère de la seconde image doit se superposer à celui de la première. On dessine alors le contour de l'image n° 2 en ponctuant les parties qui sont censées recouvertes par l'image précédente. La troisième image est dessinée de la même manière, puis la quatrième, jusqu'à ce qu'on ait reproduit un nombre d'attitudes au moins égal à celui qui correspond à la durée d'un pas.

» Ces décalques, ainsi rassemblés, rappellent les résultats que donne la Chronophotographie sur plaque fixe ([1]), mais avec cet avantage qu'ils ne produisent pas de confusion. En effet, les images d'un cheval blanc photographié sur plaque fixe au-devant d'un champ noir, à des intervalles de temps égaux, tendent à se confondre entre elles, d'autant plus que les quatre membres de l'animal viennent tour à tour passer à peu près à la même place. Au contraire la série des projections repérées donne les attitudes de l'animal d'une manière aussi parfaite, mais sans aucune confusion : d'abord parce qu'on ne reproduit que les attitudes d'un seul membre, et, en outre, parce que, en les dessinant, on a soin d'indiquer par des lignes ponctuées les parties de chaque image qui sont censées recouvertes par l'image située plus en avant.

» Il s'agit maintenant de représenter dans ces figures la série des attitudes des diverses pièces du squelette. Aussitôt abattu, *Tigris* fut disséqué ; on détermina le poids de ses divers muscles pour des études ultérieures, et le squelette des membres fut préparé en conservant toutes les articulations. On plaça ce squelette devant l'appareil photographique et l'on en prit les images à la même échelle que pour les positions successives de l'animal vivant.

» L'image du squelette fut projetée elle-même, et le dessin qu'on fit, d'après cette projection, fut collé sur de la carte mince et découpé de façon à donner une série de gabarits. Chacun de ces gabarits représentait le profil d'un os, avec les dimensions convenables pour qu'on puisse le loger à sa place dans les contours de la *fig.* B ([2]).

([1]) Voir *Comptes rendus*, 19 mai 1884.

([2]) Des tentatives infructueuses m'avaient montré qu'il est à peu près impossible d'employer les gabarits des pièces osseuses faits d'après le squelette d'un cheval quelconque. Les proportions des différents os changent en effet, d'un animal à l'autre,

» Dans l'étude de *Tigris,* tout se passa de la façon la plus simple. On superposa la série des gabarits depuis le sabot jusqu'à l'épaule, et, pour chaque attitude, on constata que les pièces osseuses qui forment un relief visible sous la peau d'un cheval vivant se trouvaient, sur les images, exactement aux places qu'elles devaient occuper. Le Tableau I (*fig.* C) montre déjà le jeu des divers segments osseux du membre et les mouvements des articulations; or cette connaissance va nous conduire à celle des actions musculaires.

» En effet, suivant que les angles articulaires s'ouvrent ou se ferment, les insertions de certains groupes musculaires s'écartent ou se rapprochent les unes des autres, et les muscles correspondants s'allongent ou se raccourcissent. On détermina donc, sur chacune des pièces du squelette, la place des insertions musculaires. Cette étude avait déjà été faite avec grand soin par le professeur Barrier qui, dans un atlas, a figuré par des teintes diverses, sur chacun des os, les surfaces qui fournissent des insertions musculaires.

» Les centres de figure de ces surfaces d'insertion peuvent être considérés comme les points où s'attacherait une fibre unique dont l'action serait identique à celle du muscle tout entier.

» Il est donc facile de représenter sur le squelette l'état de raccourcissement ou d'allongement de chaque muscle, d'après la longueur de la droite qui joint entre elles les deux attaches extrêmes de ce muscle. C'est ce qui a été fait Tableau I (*fig.* D). Ces courbes ont été obtenues en portant sur l'axe des x, en chaque point correspondant à l'un des instants du pas, une ordonnée négative dont la longueur est proportionnelle à celle du muscle considéré. Chacune des courbes correspond aux variations de la longueur d'un muscle [1]. Des lettres communes servent à désigner chaque muscle et la courbe qui lui correspond. Ainsi A désigne le triceps brachial et sa courbe, B le biceps, C le sus-épineux et D le grand rond.

---

d'une façon très marquée; il s'ensuivait qu'on ne pouvait pas loger dans le contour des membres d'un cheval les formes osseuses d'un animal étranger.

[1] Comme tout muscle est formé de parties à longueur fixe, les tendons, et de parties à longueur variable, les fibres rouges, on a défalqué dans ces images deux longueurs égales et constantes aux extrémités de chaque muscle; ces parties ont été représentées par des traits fins. La partie centrale, au contraire, représentant la fibre contractile, a été marquée d'un trait épais. Cette disposition a pour avantage de rendre plus sensibles les variations absolues de longueur en les faisant porter sur une ligne plus courte.

» Enfin, au-dessous des courbes on a tracé la *notation* des appuis et levés du pied; un trait noir horizontal exprime la durée des appuis, tandis que celle des levés est laissée en blanc ([1]).

» Les figures superposées du Tableau I expriment les actions du membre antérieur, et celles du Tableau II les actions du membre postérieur, à l'allure du *pas*. Pour le membre postérieur, les groupes musculaires représentés sont : A ischio-tibiaux, B muscles rotuliens, C muscles gastrocnémiens; les mêmes lettres désignent les courbes de chacun de ces muscles.

» Les Tableaux III et IV représentent les mêmes actions à l'allure du *trot*.

» Les dessins de toutes ces figures ont été faits à une grande échelle pour en faciliter l'analyse. Nous essayerons toutefois de montrer sur ces petites images les renseignements qu'elles donnent relativement au mécanisme de la locomotion du cheval.

» A. Les silhouettes seules montrent déjà que, dans les allures du *pas* et du *trot*, les membres ont une durée d'appui et de suspension inégale (fait rendu plus net et plus précis sur les notations de ces allures). Dans le trot, en effet, quatre images d'ordinaire correspondent au levé et trois à l'appui; dans le pas, quatre à l'appui et trois au levé.

» Elles montrent aussi qu'à l'allure du *pas* le membre est plus près de la verticalité quand il pose sur le sol qu'à la fin de son appui, circonstance favorable à la propulsion de l'animal;

» Que, pendant le levé, le thorax de l'animal s'abaisse d'abord, puis s'élève, ce dernier temps coïncidant avec un abaissement de la tête;

» Que les pieds d'avant et d'arrière suivent des trajectoires très analogues, sauf une plus grande hauteur pour la courbe des pieds d'arrière.

» B. Les figures qui représentent les pièces du squelette contenues dans la silhouette du membre étaient une construction indispensable, mais nécessairement trop confuse pour qu'on en dégage aisément ce que montrent avec clarté les figures suivantes.

» C. Les figures représentant les attitudes du squelette montrent comment, au début du levé, le poids du membre antérieur abaisse l'omoplate qui, vers la fin de cette période, se relève. Or, on a vu, sur les silhouettes A, comment cette élévation coïncide avec l'abaissement de la tête; ces deux actes sont la conséquence nécessaire de la contraction des muscles scapulo-cervicaux; ils ont pour effet d'empêcher le pied de rencontrer le sol prématurément.

([1]) Voir, pour la manière d'obtenir ces notations et pour leur signification aux diverses allures, *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 883-887 et 1115-1119; 1872.

Tableau I. — *Tigris au pas* (membre antérieur droit).

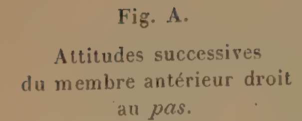


Fig. A.

Attitudes successives du membre antérieur droit au *pas*.

Fig. B.

Disposition des silhouettes du squelette dans celles du membre.

Fig. C.

Positions du squelette pour chaque attitude.

Fig. D.

Attitudes du squelette et courbes des variations de longueur des muscles; notations des appuis et levés du pied.

TABLEAU II. — *Tigris au pas* (membres postérieurs).

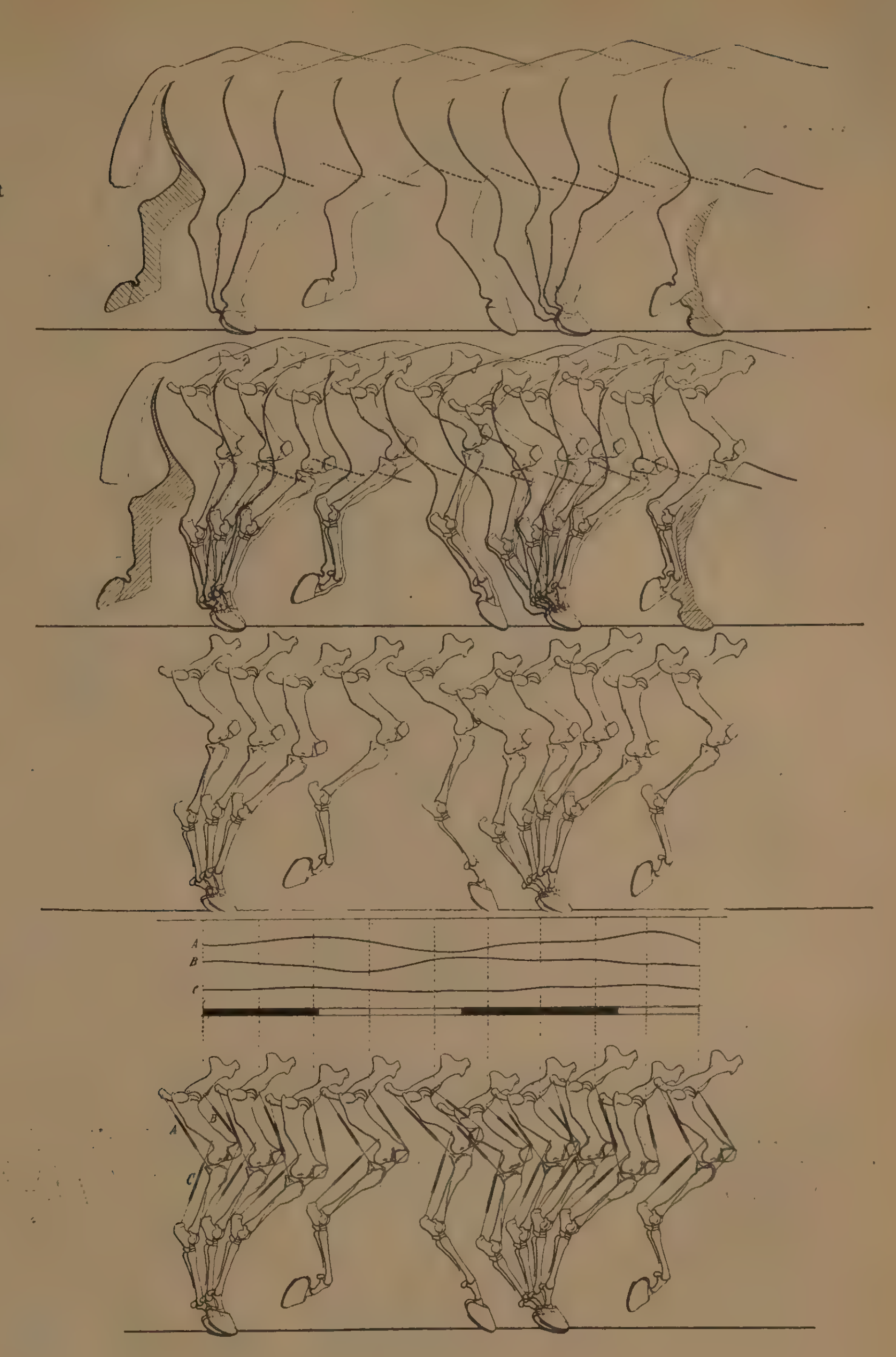


Fig. A.

Attitudes successives du membre postérieur droit au *pas*.

Fig. B.

Disposition des silhouettes du squelette dans celles du membre.

Fig. C.

Positions du squelette pour chaque attitude.

Fig. D.

Attitudes du squelette.
Notation :
courbes musculaires;
A, ischiotibiaux;
B, m. rotuliens;
C, m. gastrocnémiens.

Tableau III. — *Tigris au trot* (membre antérieur droit).

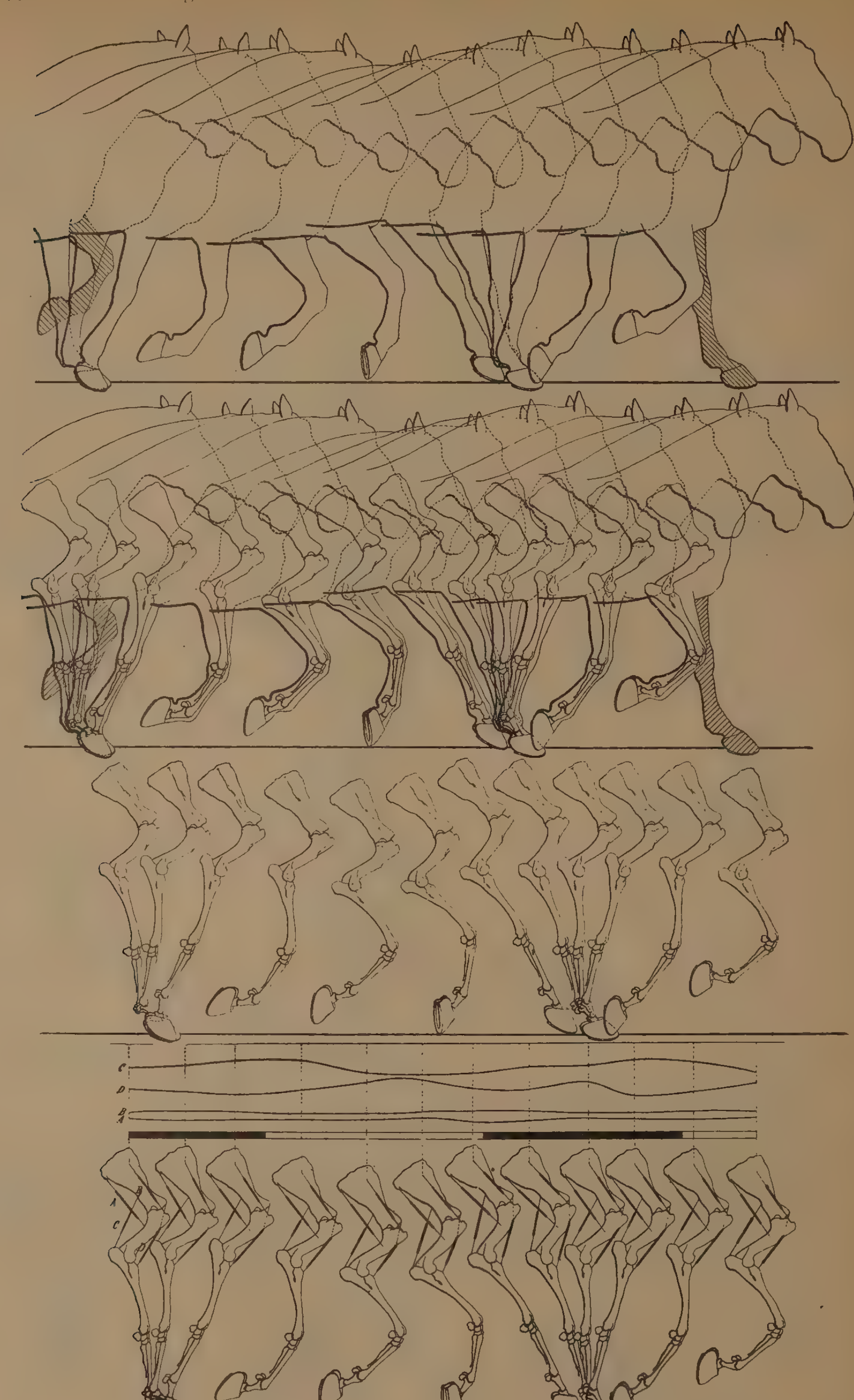


Fig. A.

Attitudes du membre antérieur droit au *trot*.

Fig. B.

Positions du squelette dans le membre antérieur.

Fig. C.

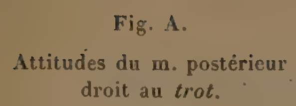
Attitudes successives du squelette seul.

Fig. D.

Squelette. Notation : courbes musculaires du membre antérieur droit. A, grand rond ; B, sus-épineux ; C, triceps ; D, biceps.

Tableau IV. — *Tigris au trot* (membres postérieurs).

Fig. A.


Attitudes du m. postérieur droit au *trot*.

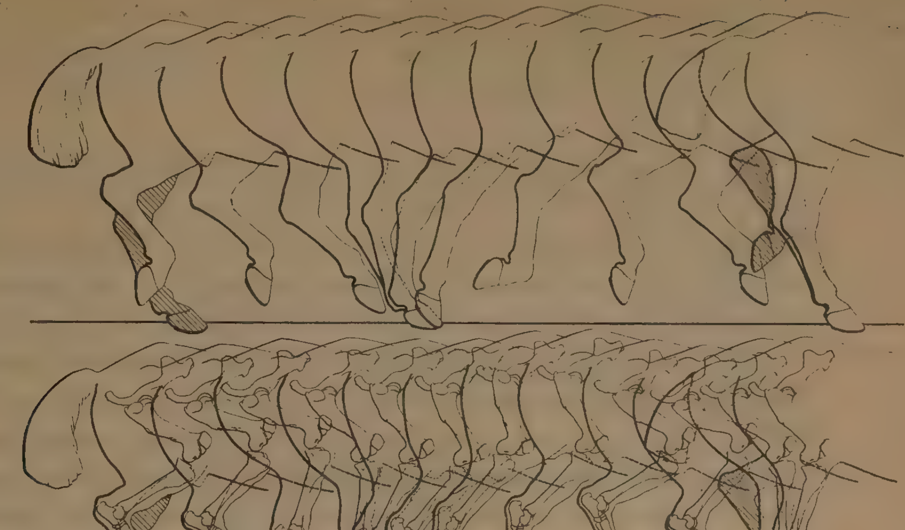


Fig. B.

Positions du squelette pour chaque attitude.

Fig. C.

Attitudes du squelette seul.



Fig. D.

Squelette. Notation : courbes musculaires du membre postérieur droit.
A, ischiotibiaux;
B, rotulien;
C, gastrocnémiens.

» Aux membres postérieurs, des oscillations analogues s'observent du côté de la hanche; elles ont la même fonction, mais sont dues à un mouvement de balancement du bassin autour de son axe antéro-postérieur. Ces mouvements avaient déjà été démontrés par la Chronophotographie.

» L'analogie, déjà signalée, dans les trajectoires des pieds d'avant et d'arrière pendant le levé, s'explique par l'analogie des mouvements des articulations cubito-humérale et tibio-tarsienne. Or, bien que ces articulations ne soient pas anatomiquement homologues, elles ont acquis, ainsi que le fait remarquer M. Baron, une sorte d'homologie fonctionnelle.

» D. Les figures qui représentent les insertions des divers groupes musculaires font voir que les muscles de l'épaule qui agissent sur le bras, et ceux du bassin qui agissent sur la jambe, ne sont point homologues au point de vue de leurs insertions. Au membre d'avant, le sus-épineux et le grand rond *a* et *b* s'insèrent à l'humérus très près de sa tête et n'agissent que sur l'articulation de l'épaule; au membre postérieur, les muscles ischio-tibiaux *a* et le droit antérieur (rotulien) *b* vont du bassin à la jambe en franchissant le fémur; ils agissent donc à la fois sur la hanche et sur le genou.

» Malgré ces différences anatomiques, *a* et *b* se comportent aux deux membres de façon analogue, *a* se relâchant quand *b* se contracte et inversement. Cette alternance se constate aisément sur les courbes *a* et *b* qui convergent et divergent tour à tour; cette relation s'observe aux deux membres et à toutes les allures. C'est un nouvel exemple d'homologies physiologiques dans des organes qui ne sont pas similaires au point de vue anatomique.

» La courbe *c* du membre postérieur présente très peu d'inflexions; et les faibles ondulations qu'elle montre sont exclusivement dans le sens du raccourcissement. L'extension de ce muscle, quand il se relâche, est donc limitée. Or il existe une disposition anatomique des muscles gastrocnémiens qui rend compte de cette particularité physiologique :

» A l'intérieur de ces muscles règne, sur toute la longueur, une corde tendineuse inextensible qui ne s'oppose point à leur raccourcissement, mais limite leur allongement. Cette corde inextensible assure la solidarité des mouvements du genou et du pied, dont la flexion et l'extension sont associées chez le cheval, l'extension du genou commandant celle du pied.

» Il n'y a pas lieu de prolonger davantage l'énumération des renseignements qu'on peut tirer de ces sortes de figures; elles ont déjà fourni à M. Le Hello les éléments de sa théorie de la propulsion par les membres

antérieurs et postérieurs [1]; une étude approfondie y fera trouver sans doute des éléments nouveaux pour mieux comprendre le mécanisme compliqué de la locomotion animale. »

ZOOLOGIE. — *L'origine des Vertébrés;* par M. **Edmond Perrier**.

« Depuis les recherches de Kowalevsky (1866), on a successivement fait descendre les Vertébrés d'êtres indéterminés (*Scolecida*) qui auraient en même temps engendré les Tuniciers (Hæckel, 1866); des Vers annelés (Semper, Balfour, 1874; Dohrn, 1875; E. Perrier, 1881; Leydwick Minot, 1897); des Mérostomés primaires (Albert Gaudry, 1883); des *Balanoglossus* (Bateson, 1884); des Némertes (Hubrecht, 1887); des Arachnides (Patten, 1891); des Crustacés (Gaskell, 1891); d'un animal voisin des Appendiculaires (Brooks, 1893, Willey, 1894).

» De pareilles divergences supposent évidemment ou que les principes de la Zoologie sont encore mal définis, ou bien qu'ils sont trop fréquemment perdus de vue, ou bien encore que l'on ne s'est pas suffisamment préoccupé de préciser la nature des caractères des Vertébrés, dont il fallait demander l'explication aux formes ancestrales. Nous voudrions établir ici qu'une application rigoureuse de principes incontestés conduit à une solution unique du problème et que cette solution est de tous points satisfaisante.

» Tout Vertébré présente les caractères essentiels suivants :

» 1° Le corps est bilatéralement symétrique et métaméridé dans toute sa longueur; 2° des cils vibratiles tapissent une étendue importante de ses surfaces externes ou internes, notamment les surfaces respiratoires; 3° durant la période embryonnaire, tout au moins, la région antérieure du tube digestif communique toujours, par des fentes latérales, avec l'extérieur; 4° l'appareil circulatoire est clos et présente un cœur situé au-dessous du tube digestif; 5° l'appareil sécréteur est constitué par un système de conduits qui se répètent, chez l'embryon, sur toute la longueur du corps et fournissent à l'appareil génital ses conduits excréteurs; 6° au-dessus du tube digestif s'étend, chez l'embryon, un cordon cellulaire plein, la *corde dorsale,* autour duquel se forment les vertèbres de l'animal adulte; 7° au-dessus de la corde dorsale se trouve le système nerveux central entière-

---

(1) *Comptes rendus,* t. CXXII, p. 1356-1360; 8 juin 1896.

ment situé d'un même côté du tube digestif, dépourvu de collier œsophagien et présentant un volume considérable; 8° par rapport au monde extérieur, le cœur et l'axe nerveux longitudinal occupent, chez les Vertébrés et les Invertébrés segmentés, une position inverse, de telle façon que, si l'on appelle *ventrale* la face du corps tournée vers le sol, et *dorsale* la face opposée, l'axe nerveux est dorsal chez les Vertébrés, ventral chez les animaux segmentés, et les vaisseaux contractiles occupent la face du corps opposée au système nerveux.

» Ces caractères sont les seuls qui soient communs à tous les Vertébrés, y compris l'*Amphioxus*, et, comme personne ne conteste que tous ces animaux puissent être facilement dérivés des plus simples d'entre eux, une fois ces huit groupes de caractères expliqués, on doit admettre que la théorie du Vertébré est faite; inversement, toute généalogie qui n'expliquerait pas ces huit groupes de caractères doit être rejetée.

» 1° *Métamérisme du corps des Vertébrés.* — Quelle que soit la cause du métamérisme, cause que nous examinerons dans une prochaine Communication, la formation des segments chez tous les animaux métamérides est un phénomène précoce de développement, le mécanisme même grâce auquel le corps se constitue; par ce procédé se forment de nombreux organismes dont les segments peuvent ensuite s'effacer, mais un organisme non formé par ce procédé ne se recoupe jamais en segments bien définis, une fois qu'il s'est constitué. La loi de patrogonie (répétition de la généalogie par l'embryogénie), loi fondamentale universellement acceptée, s'oppose donc à ce qu'on puisse attribuer aux Vertébrés un ancêtre dont le corps ne serait pas nettement segmenté à l'état adulte, ou tout au moins plurisegmenté durant la période embryonnaire. Cela exclut déjà les Némertes, les Balanoglosses et les Appendiculaires et ne laisse subsister que les Arthropodes et les Vers annelés. A la vérité, chez les embryons de ces animaux, les cloisons des segments sont complètes, tandis qu'elles sont limitées à la moitié dorsale du corps chez ceux des Vertébrés; mais l'embryogénie de l'*Amphioxus* montre que c'est là un effet de la *tachygénèse* ou *accélération embryogénique*. La segmention des embryons d'*Amphioxus* est d'abord complète (Hatschek), identique, par conséquent, à celle des Vers annelés; puis la partie ventrale des cloisons se résorbe; cette disposition est réalisée d'emblée chez les Vertébrés proprement dits.

» 2° *Les cils vibratiles.* — Toute l'organisation des Arthropodes est en quelque sorte dominée par la propriété qu'ont leurs éléments épithéliaux d'accumuler, dans leur région superficielle, de la chitine qui mortifie cette

région et la rend impropre au développement des cils vibratiles. Cette propriété se manifeste chez eux presque dès le début du développement embryonnaire (*Nauplius*); elle a rendu nécessaires les mues qui ont à leur tour provoqué les métamorphoses; l'absence des cils a dû être suppléée par la formation de pattes articulées, mues par des muscles striés et tenant sous leur dépendance l'appareil respiratoire. Au moins à partir de la période précoce que représente dans leur ontogénie le *Nauplius*, les Arthropodes ont donc évolué dans une direction toute particulière et sont demeurés isolés de tous les animaux dont les épithéliums sont demeurés en tout ou en partie ciliés. Si la loi de patrogonie est exacte, ce que personne ne conteste, il ne saurait exister au delà des Rotifères (Scirtopoda) de forme de passage entre eux et la longue série ininterrompue des Néphridiés qui va des Rotifères aux Vertébrés inclusivement. Cela les exclut de la lignée des Vertébrés dont les apparentes ressemblances avec les Mérostomés, les Arachnides ou les Crustacés ne sont que des cas de convergence. En particulier, les boucliers protecteurs des Poissons placoïdes sont de véritables os formés dans le derme et non un simple revêtement épidermique comme les pièces de la carapace des Arthropodes.

» 3° *Fentes branchiales*. — La présence de fentes branchiales latérales chez les Balanoglosses et chez les Appendiculaires a été l'un des grands arguments qui ont été invoqués en faveur de leur parenté avec les Vertébrés. Cette parenté est indéniable pour les Appendiculaires, mais l'absence de segmentation embryonnaire chez ces animaux établit (loi de patrogonie), comme nous l'avons fait déjà remarquer, qu'ils sont non des Vertébroïdes ancestraux, mais des Vertébroïdes dégradés; la même remarque s'appliquerait aux Balanoglosses, au cas où l'on admettrait comme réelles les ressemblances qu'on s'est *efforcé* de trouver entre eux et les Vertébrés en dehors de leurs fentes branchiales. Mais cette dernière ressemblance est elle-même suspecte. Les fentes branchiales des Vertébrés et les fentes branchiales primaires et secondaires de l'*Amphioxus* se répètent, en effet, exactement comme les métamérides; bien que l'embryon des Balanoglosses présente des traces manifestes de métaméridation, il n'y a aucun rapport entre les métamérides et les fentes branchiales. Cela s'expliquerait, à la rigueur, comme le montre la discordance qui survient finalement chez l'*Amphioxus* lui-même, dans l'hypothèse d'une dégénérescence des Balanoglosses, non dans celle qui en fait un ancêtre. L'absence de fentes branchiales chez les Vers annelés est une objection que l'on peut opposer à la théorie annélidienne des Vertébrés. Elle est facile à lever. Les fentes

branchiales ne sont, en effet, que des orifices adventifs de diverticules latéraux des tubes digestifs. Or de nombreux Vers annelés présentent des diverticules semblables; il s'en produit aussi chez les Turbellariés et les Mollusques nudibranches qui sont des Néphridiés, et ici ces diverticules peuvent s'ouvrir à l'extérieur (*Yungia, Cycloporus*, ÆOLIDIDÆ).

» Les Balanoglosses eux-mêmes, s'ils étaient les ancêtres des Vertébrés, viendraient s'intercaler entre eux et les Vers annelés et témoigneraient de la possibilité de l'apparition de fentes pharyngiennes chez ces derniers. Les phénomènes de bourgeonnement de diverses CTENODRILIDÆ, SYLLIDÆ et SERPULINÆ, ainsi que des NAIDOMORPHA démontrent d'ailleurs la possibilité de l'apparition d'orifices adventifs du tube digestif chez les Vers annelés proprement dits.

» 4° *Appareil circulatoire*. — Parmi les ancêtres attribués aux Vertébrés, les Vers annelés, les Némertes, les Balanoglosses ont, comme eux, un appareil circulatoire clos; on ne connaît, au contraire, aucun Arthropode dont l'appareil circulatoire ne soit en partie lacunaire. De ce chef, les Arthropodes sont donc exclus une seconde fois. L'appareil circulatoire des Némertiens n'a pas de centre d'impulsion différencié; ce qu'on appelle le *cœur* chez les Balanoglosses est un organe situé du même côté du tube digestif que l'axe nerveux et ne saurait, en conséquence, être homologué avec le cœur des Vertébrés; les Vers annelés présentent donc seuls les relations typiques des centres circulatoires, du tube digestif et de l'axe nerveux que l'on observe chez les Vertébrés.

» 5° *Appareil néphridien*. — L'appareil urinaire des véritables Arthropodes [1] est construit sur un tout autre type que l'appareil néphridien des Vers annelés, des Némertes, de l'*Amphioxus* et des Vertébrés; cet appareil paraît manquer chez les Balanoglosses ainsi frappés d'un nouveau motif d'exclusion; il est formé chez les Vers annelés et chez l'*Amphioxus* de tubes ciliés indépendants s'ouvrant dans la cavité générale d'une part et à l'extérieur d'autre part, et se retrouvant régulièrement soit dans presque tous les segments du corps, soit dans un certain nombre d'entre eux seulement, les segments antérieurs, par exemple (AMPHICTENIDÆ, AMPHARETIDÆ, TEREBELLIDÆ, *Amphioxus*). Les néphridies des Némertes sont aussi limitées à la région antérieure du corps et viennent s'ouvrir de chaque côté dans un canal collecteur; elles semblent par là se rapprocher davantage de celles des

---

[1] Les Péripates ne peuvent être rangés parmi eux avec certitude, malgré les récents efforts que l'on a fait pour les en rapprocher.

Vertébrés; mais des dispositions analogues existent chez les Vers annelés (*Loimia medusa, Lanice conchylega*); chez certains Lombriciens (*Octochætus, Perichæta*) et quelques Hirudinées (*Pontobdella*), les néphridies ne forment par tout le corps qu'un seul et même système de tubes réticulés. En outre, chez les Vers annelés, les néphridies se mettent presque toujours plus ou moins au service de l'appareil génital, comme chez les Vertébrés. Chez les Vers de terre (Lumbricimorpha) il s'accomplit même un dédoublement de l'appareil rénal et de l'appareil excréteur des glandes génitales dont j'ai fait, dès 1881 ([1]), ressortir les analogies avec celui que l'on observe chez les Vertébrés (canal de Wolf et canal de Müller). L'avantage demeure donc aux Vers annelés dont les Némertiens ne sont vraisemblablement d'ailleurs que des formes très modifiées. Les Vers annelés étant désormais seuls en cause, il reste à expliquer comment ils ont pu être le point de départ des dispositions organiques qui sont propres aux Vertébrés.

» 6° *Corde dorsale.* — Si l'on a pu assimiler un instant à la *corde dorsale* des embryons de Vertébrés et des Tuniciers le diverticule entodermique proboscidien des Balanoglosses ou même la trompe des Nemertes, c'est faute d'avoir rigoureusement défini les conditions qui ont amené la formation de la corde et les rapports nécessaires qui résultent de cette formation. L'embryogénie de l'*Amphioxus*, comme celle des Tuniciers, démontre, en effet, que la corde est originairement, non pas un cordon cellulaire, mais toute la région de l'entoderme comprise entre l'ébauche du système nerveux et les deux ébauches du mésoderme. Ces trois ébauches sont trois régions d'actif développement qui ne peuvent emprunter qu'à la plage entodermique comprise entre elles les aliments de réserve qui leur sont nécessaires. En conséquence, les éléments de la plage ainsi circonscrite se vident, se vacuolisent et se mortifient dans une certaine mesure; le reste de l'entoderme continue au contraire à se développer, par suite glisse au-dessous de la plage inerte, l'élimine de l'entoderme, et c'est cette plage éliminée, dont l'origine est bien nette, qui, par le groupement de ses éléments en cordon, constitue la corde dorsale. La corde ainsi réalisée n'a rien de commun, que la mortification de ces cellules, avec le diverticule entodermique qui pénètre dans la trompe des Balanoglosses et qui a son analogue chez les *Cephalodiscus*. On ne peut pas plus assimiler ces formations à un rudiment de corde qu'on ne pourrait le faire pour le diverticule médian, tout à fait analogue, cette

([1]) *Les Colonies animales*, p. 677 et 684.

fois, à celui des Balanoglosses, qu'envoie en avant l'intestin principal de la plupart des Turbellariés polyclades et triclades. Au contraire, on comprendra facilement comment a pu se constituer une corde dorsale chez un Ver annelé dont le système nerveux, exceptionnellement développé, et les ébauches mésodermiques ont été affectés de tachygénèse. Or la formation du système nerveux par une invagination de l'exoderme, celles du mésoderme par deux évaginations de l'entoderme sont des preuves évidentes de l'intervention de la tachygénèse [1]. Les proportions considérables prises par le système nerveux fournissent d'ailleurs l'explication des deux derniers caractères distinctifs des Vertébrés.

» 7° *Disparition du collier œsophagien.* — Le volume exceptionnel pris par le système nerveux chez tous les Vertébrés exclut de leur généalogie les Balanoglosses où le cordon axial est, au contraire, réduit à un très court rudiment ne dépassant pas la longueur du collier. Les proportions prises par l'axe nerveux entraînent forcément son développement précoce, sa formation par des procédés rapides. Il se forme, en effet, aux dépens d'une assez large plage exodermique qui s'enfonce au-dessous des régions voisines bien avant que la bouche ne se soit constituée. Le système nerveux ébauché avant la bouche n'a plus à tenir compte, comme il le fait chez les Vers annelés, de l'existence de celle-ci, en se développant autour d'elle. Le collier n'a plus de raison d'être [2] : il disparaît et le cerveau se complétant sur la ligne médiane neurale s'oppose à la formation de la bouche sur cette ligne. C'est la cause du renversement d'attitude des Vertébrés, déjà signalé par Geoffroy Saint-Hilaire.

» 8° *Renversement d'attitude du Vertébré.* — La simple comparaison d'une coupe d'embryon de Squale et d'une coupe de Ver annelé suffit à établir, comme, après Geoffroy Saint-Hilaire, l'a prouvé Semper, que l'inverse disposition des organes dans les deux embranchements s'explique facilement par un simple changement d'attitude. Si l'on envisage l'embryogénie de l'*Amphioxus* telle qu'elle a été décrite par Hatschek et, en dernier lieu, par Willey, en ayant présentes à l'esprit les considérations que nous venons de résumer, non seulement toutes les singularités en apparence inexplicables du développement de cet animal s'éclairent d'elles-mêmes, mais elles montrent par quelle voie a été réalisée l'inversion des Vertébrés

---

[1] Voir *Comptes rendus*, décembre 1896. Rapport sur le Concours du prix Serres, par l'Auteur.

[2] E. Perrier, *Les Colonies animales*, p. 695; 1881.

supérieurs. La bouche de l'*Amphioxus* ne se transporte pas, en effet, d'emblée sur la ligne médiane opposée à celle qu'occupe l'axe nerveux; elle se forme le plus près possible de sa situation primitive, sur le côté gauche du corps. La bouche étant devenue latérale, l'animal ne peut manger qu'à la condition de se coucher sur le côté gauche du corps, ce qui devient son attitude habituelle. D'après le principe de Lamarck (*Usage et défaut d'usage des organes*), dont toute l'histoire des animaux sans vertèbres est d'ailleurs une éclatante confirmation, il résulte de cette attitude nouvelle que les organes des sens de la moitié gauche du corps, plus en rapport avec la nutrition des aliments, se développent seuls : le jeune animal ne présente qu'une fossette olfactive et un organe gustatif (organe de Hatschek), tous deux situés à gauche. Par suite de cette même attitude, toutes les fentes branchiales gauches sont masquées et mises dans l'impossibilité de fonctionner normalement. L'animal est dès lors incité à tordre la région de son corps qui leur correspond, de manière à ramener toutes ses fentes branchiales sur le côté droit. Ceci n'est pas une simple hypothèse; cette torsion, le jeune *Amphioxus* la présente au cours de son développement (Willey), sans qu'aucune nécessité physiologique actuelle puisse l'expliquer; ses deux séries de fentes branchiales, les bandelettes saillantes entre lesquelles elles sont comprises, qui sont les premières traces de la cavité sous-branchiale de l'animal adulte, se forment exclusivement sur le côté droit du corps et dessinent les courbes suivant lesquelles la torsion s'est effectuée. L'application de la loi de patrogonie oblige à conclure que les ancêtres de l'*Amphioxus* ont traversé une période où ils vivaient couchés sur le côté gauche, la bouche appliquée contre le sol, et où ils étaient obligés, pour assurer la régularité de leur respiration, de tordre la région branchiale de leur corps. Cette attitude permanente a déterminé, par suite de la contraction constante de certains muscles et le relâchement de leurs antagonistes, une dissymétrie du corps qui s'est transmise héréditairement (*principe de Lamarck*), et cette phase de l'histoire de l'*Amphioxus* se trouve encore inscrite dans leur développement embryogénique. Plus tard, l'animal a pris l'habitude d'enfoncer dans le sable son extrémité postérieure; il s'est trouvé ramené à vivre dans un milieu homogène; les formes symétriques, agissant d'accord avec une hérédité plus ancienne non combattue par des efforts contraires, et avec la conformation même des régions du corps qui ont échappé à la torsion, ont amené la bouche, par des déformations successives, à se placer dans le plan de symétrie, et, comme elle ne pouvait reprendre sa place sur la ligne médiane dorsale, elle s'est trans-

portée sur la face ventrale. Ainsi s'est trouvée préparée l'attitude nouvelle et le retour à une symétrie parfaite des Vertébrés descendant de l'*Amphioxus* ou de Vertébroïdes analogues ([1]). »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'une Commission de deux Membres qui sera chargée de la vérification des comptes pour l'année 1897.

MM. **Maurice Lévy** et **Mascart** réunissent l'unanimité des suffrages.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Delaurier** soumet au jugement de l'Académie une Note ayant pour titre : « Recherches sur la navigation aérienne sans ballons. »

(Renvoi à la Commission des aérostats.)

([1]) Ce dernier, à l'état adulte, n'a pas encore retrouvé cette symétrie, comme en témoignent la présence, sur le côté gauche du corps, d'une fossette olfactive unique, la continuité de la moitié droite du capuchon oral avec l'expansion céphalique de la nageoire, la continuité de la seule métapleur droite avec la nageoire ventrale, le chevauchement des segments musculaires droits et gauches et, enfin, l'avortement des organes génitaux, du côté gauche, chez l'*Amphioxus cultellus* du détroit de Torrès et l'*A. lucayanus* de Bahama, pour lesquels ont été créés les genres *Epigonichthys* et *Asymmetron*.

Les inductions au moyen desquelles nous avons interprété les phénomènes de torsion que l'on constate dans le développement de l'*Amphioxus*, les déductions que nous avons tirées de ces phénomènes, relativement à l'histoire du renversement des Vertébrés, ne sont que des applications strictement scientifiques des lois générales reconnues par tous, en principe, mais trop souvent oubliées dans chaque cas particulier. On observe d'ailleurs des phénomènes de torsion analogues et que le principe de Lamarck explique, de même, dans le développement de beaucoup d'animaux fixés (Cirripèdes, Bryozoaires, Echinodermes, Tuniciers), chez les Mollusques gastéropodes, les Poissons pleuronectes. La règle qui domine tous ces phénomènes, et qu'on peut appeler *règle de la fixation des attitudes*, peut s'exprimer ainsi :

Lorsqu'en passant d'un genre de vie à un autre un animal est conduit, pour assurer le bon fonctionnement de ses organes, à prendre habituellement une attitude déterminée, cette attitude est susceptible de se fixer et de se transmettre héréditairement.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique** invite l'Académie à désigner deux de ses Membres qui seront chargés d'examiner, au point de vue de la ressemblance, le buste d'*Edmond Becquerel*.

L'Académie désigne, pour cet examen, MM. **Bertrand** et **Henri Becquerel**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Le « Bulletin météorologique du département de l'Hérault, pour l'année 1897 ». (Présenté par M. Mascart.)

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur les surfaces minima.* Note de M. C. **Guichard**, présentée par M. Darboux.

« Pour simplifier, j'appelle réseau M tout réseau O qui a une représentation sphérique isothermique, comme c'est le cas pour les lignes de courbure d'une surface minima. Les normales d'un tel réseau forment une congruence K et O, qui est un cas particulier de celles étudiées dans ma précédente Note; en conservant les notations de cette Note, il faudra supposer

$$A = a = ie^{i\varphi}, \qquad B = b = e^{i\varphi}.$$

» On aura, par conséquent,

$$d(Z_k + iY_k) = p\,dx_k, \qquad k = 1, 2, \ldots, 5,$$

d'où

$$Z_k + iY_k = px_k + \alpha_k.$$

» En tenant compte des relations qui existent entre les éléments d'un déterminant orthogonal, on trouve facilement

$$\Sigma\alpha_k x_k = -p, \qquad \Sigma\alpha_k z_k = +1, \qquad \Sigma\alpha_k y_k = i,$$
$$0 = p^2 + 2\Sigma\alpha_k x_k + \Sigma\alpha_k^2.$$

» On en déduit

$$\Sigma \alpha_k^2 = p^2.$$

» En faisant une substitution orthogonale dans l'espace à cinq dimensions, on peut supposer

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 0, \qquad \alpha_5 = -p,$$

et, par suite,

$$x_5 = 1.$$

» Les points $M(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ et $M'(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)$ décrivent des réseaux applicables; comme $x_5 = 1$, on peut énoncer le résultat suivant :

» *Tout réseau* M *est* 2C *d'une infinité de manières.*

» Comme dans le cas général, les points

$$N(X_1, X_2, X_3) \quad \text{et} \quad N'(Y_1, Y_2, \ldots, Y_5),$$

dans lesquels on suppose

$$X_i = \rho\alpha_i, \qquad Y_i = \rho x_i,$$

décrivent des surfaces applicables. Les réseaux C qui se présentent ici peuvent se diviser en deux groupes :

» 1° Ceux pour lesquels

$$\rho = \frac{1}{a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4}, \qquad a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 = 0;$$

prenons par exemple

$$\rho = \frac{1}{x_3 + i x_4}.$$

» Les points

$$P\left|\frac{\alpha_1}{x_3 + i x_4}, \frac{\alpha_2}{x_3 + i x_4}, \frac{\alpha_3}{x_3 + i x_4}\right| \quad \text{et} \quad P'\left|\frac{x_1}{x_3 + i x_4}, \frac{x_2}{x_3 + i x_4}, \frac{1}{x_3 + i x_4}\right|$$

décrivent des réseaux applicables. Le réseau P' se projette sur un plan suivant un réseau orthogonal; il est donc parallèle à un réseau C du paraboloïde de révolution.

» Ce premier groupe forme des réseaux parallèles à ceux qui sont applicables sur le paraboloïde de révolution.

» Les réseaux P et M se coupent suivant une droite L qui décrit une congruence C, 2O. Les deux réseaux O de la congruence L sont des réseaux M. Cette congruence L est aussi parallèle aux réseaux applicables sur le paraboloïde.

» L'équation ponctuelle du réseau P' est à invariants égaux ; donc :

» *Un réseau C du paraboloïde de révolution se projette sur le plan directeur parallèlement à un réseau isothermique.*

» De même :

» *La perspective d'un réseau C du paraboloïde, faite du foyer sur une sphère ayant son centre au foyer, est la représentation sphérique d'une surface isothermique.*

» 2° Ceux pour lesquels

$$5 = \frac{1}{a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + i x_5}, \qquad a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 = 1\,;$$

prenons, en particulier,

$$\rho = \frac{1}{x_4 + i x_5}.$$

Les points $Q\left(\frac{\alpha_1}{\rho}, \frac{\alpha_2}{\rho}, \frac{\alpha_3}{\rho}\right)$ et $Q'\left(\frac{x_1}{\rho}, \frac{x_2}{\rho}, \frac{x_3}{\rho}\right)$ décrivent des réseaux applicables qui sont C et 2O. Les deux congruences O conjuguées au réseau Q sont celle formée par la normale au réseau M, et une autre qui donne la nouvelle classe de surfaces isothermiques trouvée par M. Thybaut [*Sur la déformation du paraboloïde* (*Annales de l'École Normale,* 1897)].

» Les réseaux Q et M se coupent suivant une droite G. Cette droite G décrit une congruence C, 3O. On démontre facilement que cette congruence C est parallèle aux réseaux C, qui sont applicables sur le paraboloïde qui a un plan directeur isotrope.

» Une théorie analogue, appliquée aux surfaces à courbure totale constante, montrera que la *déformation des quadriques de révolution à centre et la déformation de la sphère sont deux problèmes équivalents.* »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les systèmes d'équations différentielles auxquels satisfont les fonctions quadruplement périodiques de seconde espèce.* Note de M. **Martin Krause**, présentée par M. E. Picard.

« Dans une précédente Note (12 avril 1898), on a posé des systèmes d'équations différentielles auxquels satisfait la fonction

$$(1) \qquad \varphi(u_1, u_2) = \frac{\vartheta_0 \vartheta_1(v + a)}{\vartheta_0(a)\vartheta_0(v)} e^{-\sum \frac{\partial \log \vartheta_0(a)}{\partial \alpha_i} u_i}.$$

» Les grandeurs α_1 et α_2 y étaient des constantes arbitraires. Supposons qu'il y ait entre elles une relation et cela

$$\vartheta_3(a_1, a_2) = 0. \tag{2}$$

» Alors se simplifient les équations différentielles auxquelles satisfait la fonction φ_1.

» Nous choisissons les deux suivantes

$$\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial u_2^2} = \varphi_1(c + 2k^4 y_1^2 + 2y_3^2), \tag{3}$$

$$k\lambda\mu \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial u_1^2} + \frac{\vartheta_1^2(v)}{\vartheta_0^2(v)} \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial u_2^2} - \frac{\partial}{\partial u_2} \frac{\vartheta_1^2(v)}{\vartheta_0^2(v)} \frac{\partial \varphi_1}{\partial u_2} - k^2 \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\vartheta_1^2(a)}{\vartheta_0^2(a)} \frac{\partial \varphi_1}{\partial u_1} = \varphi_1 \mathrm{M}, \tag{4}$$

où M est une fonction hyperelliptique. Introduisons, au lieu de φ_1, une fonction Φ_1, liée avec elle par l'équation

$$\varphi_1 = \Phi_1 e^{\frac{k}{2\lambda\mu} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\vartheta_1^2(a)}{\vartheta_0^2(a)} u_1}; \tag{5}$$

nous aurons, pour Φ_1, les deux simples équations différentielles

$$\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial u_2^2} = \Phi_1(c + 2k^4 y_1^2 + 2y_3^2), \tag{6}$$

$$k\lambda\mu \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial u_1^2} + \frac{\vartheta_1^2(v)}{\vartheta_0^2(v)} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial u_2^2} - \frac{\partial}{\partial u_2} \frac{\vartheta_1^2(v)}{\vartheta_0^2(v)} \frac{\partial \Phi_1}{\partial u_2} = \Phi_1(c_1 + c_2 y_1^2). \tag{7}$$

» Les valeurs de c, c_1, c_2 seront déterminées, si l'on pose, pour v_1 et v_2, des valeurs constantes.

» Ces équations différentielles ont les propriétés suivantes :

» I. Les coefficients du côté gauche sont indépendants de a_1 et de a_2.

» II. Les équations ne se changent pas, si l'on pose, au lieu de u_1 et u_2, respectivement $-u_1$ et $-u_2$.

» III. Si l'on introduit, d'après *Rosenhain*, deux nouvelles variables z_1 et z_2, liées avec u_1 et u_2 par les équations

$$\frac{\vartheta_1^2(v)}{\vartheta_0^2(v)} = k\lambda\mu z_1 z_2, \quad \ldots, \tag{8}$$

la fonction Φ_1 se divise en deux facteurs dont l'un ne dépend que de z_1, l'autre ne dépend que de z_2.

» En effet, posons, pour les grandeurs a_1 et a_2,

$$\frac{\vartheta_1^2(a)}{\vartheta_0^2(a)} = k\lambda\mu t t', \quad \ldots; \tag{9}$$

la condition (2) peut être remplacée par la condition

$$t' = \frac{1}{k^2}.$$

Alors la fonction

$$F(v, a) = -\frac{\vartheta_1^2(a)}{\vartheta_0^2(a)} + \frac{\vartheta_1^2(v)}{\vartheta_0^2(v)} - \frac{\vartheta_{24}^2(a)}{\vartheta_0^2(a)}\frac{\vartheta_3^2(v)}{\vartheta_0^2(v)} + \frac{\vartheta_3^2(a)}{\vartheta_0^2(a)}\frac{\vartheta_{24}^2(v)}{\vartheta_0^2(v)}$$

se divise en deux facteurs dudit genre, et cela devient

$$(10) \qquad F(v, a) = \frac{k\lambda\mu}{1 - k^2 t}(z_1 - t)(z_2 - t).$$

En outre, entre les grandeurs u_1, u_2 et z_1, z_2 existent les équations différentielles

$$(11) \qquad \left\{ \begin{aligned} 2\,du_1 &= \frac{dz_1}{\sqrt{R(z_1)}} - \frac{dz_2}{\sqrt{R(z_2)}}, \\ 2\,du_2 &= -\frac{z_1\,dz_1}{\sqrt{R(z_1)}} + \frac{z_2\,dz_2}{\sqrt{R(z_2)}}, \end{aligned} \right.$$

où l'on a posé

$$(12) \qquad R(z) = z(1 - z)(1 - k^2 z)(1 - \lambda^2 z)(1 - \mu^2 z).$$

» Nous avions déjà trouvé l'équation

$$\frac{\partial \log \varphi_1}{\partial u_\varepsilon} = \frac{1}{2}\frac{\partial \log F}{\partial u_\varepsilon} + \frac{1}{2}\frac{\partial \log F}{\partial \alpha_\varepsilon}$$

ou aussi

$$\frac{\partial \log \Phi_1}{\partial u_1} = \frac{1}{2}\frac{\partial \log F}{\partial u_1} + \frac{1}{2}\frac{\partial \log F}{\partial \alpha_1} - \frac{k}{2\lambda\mu}\frac{\partial}{\partial \alpha_2}\frac{\vartheta_1^2(a)}{\vartheta_0^2(a)},$$

$$\frac{\partial \log \Phi_1}{\partial u_2} = \frac{1}{2}\frac{\partial \log F}{\partial u_2} + \frac{1}{2}\frac{\partial \log F}{\partial \alpha_2}.$$

» De là s'ensuit

$$d\log \Phi_1 = \frac{1}{2}\,d\log F - \sqrt{\frac{R(t)}{4}}\left(\frac{dz_1}{(z_1 - t)\sqrt{R(z_1)}} - \frac{dz_2}{(z_2 - t)\sqrt{R(z_2)}}\right),$$

ou aussi

$$(13) \qquad \varphi_1 = Z_1 Z_2,$$

où l'on a posé

$$(14) \qquad \left\{ \begin{aligned} Z_1 &= \sqrt{(z_1 - t)}\, e^{-\sqrt{\frac{R(t)}{4}}\int \frac{dz_1}{(z_1 - t)\sqrt{R(z_1)}}}, \\ Z_2 &= \sqrt{(z_2 - t)}\, e^{+\sqrt{\frac{R(t)}{4}}\int \frac{dz_2}{(z_2 - t)\sqrt{R(z_2)}}}. \end{aligned} \right.$$

» Et là est la preuve du théorème III.

» IV. Regardé comme fonction de z_1 et de z_2, Φ_1 satisfait aux deux équations différentielles

$$\text{(15)} \qquad R(z_\varepsilon)\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial z_\varepsilon^2} + \frac{1}{2}R'(z_\varepsilon)\frac{\partial \Phi_1}{\partial z_\varepsilon} = \frac{\Phi_1}{4}H,$$

où l'on a posé

$$\text{(16)} \quad H = \tfrac{1}{2}R''(t) + \tfrac{1}{3}R^{(3)}(t)(z_\varepsilon - t) + \tfrac{1}{8}R^{(4)}(t)(z_\varepsilon - t)^2 + \tfrac{1}{30}R^{(5)}(t)(z_\varepsilon - t)^3.$$

» Ces équations sont des cas spéciaux de celles qui sont intégrées par M. Fuchs, au moyen des intégrales hyperelliptiques, dans son travail publié dans les *Nachrichten von der k. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 1878.

» Dans le cas général des fonctions hyperelliptiques de premier ordre, il n'y a pas de difficulté de représenter d'une manière analogue les intégrales par les fonctions thêta. »

MÉCANIQUE. — *Sur la détermination des courbes terminales des spiraux.* Note de MM. **Ch.-Éd. Guillaume** et **J. Pettavel**, présentée par M. A. Cornu.

« Dans son célèbre Mémoire *Sur le spiral réglant* (¹), Phillips a démontré qu'un balancier bien équilibré, actionné par un spiral cylindrique d'un nombre suffisant de spires, effectue des oscillations isochrones lorsque le spiral est centré sur l'axe du balancier, et qu'il est terminé par des courbes symétriques assujetties aux deux conditions suivantes :

» 1° Le centre de gravité de chacune de ces courbes doit être situé sur le rayon perpendiculaire à celui qui passe par l'origine de la courbe;

» 2° Il doit être à une distance du centre exprimée par $\frac{\rho_0^2}{l}$, ρ_0 étant le rayon du spiral au repos, l la longueur de la courbe terminale, entre le point où elle quitte les spires et son encastrement à la virole ou au piton.

» Les courbes satisfaisant à ces conditions sont évidemment en nombre infini, et l'on s'arrête, en pratique, à celles qui, pour des raisons de construction, conviennent le mieux au type de chronomètre que l'on se propose de régler. Les courbes de Phillips, déterminées jusqu'ici par les régleurs, l'ont été presque exclusivement par un procédé graphique, con-

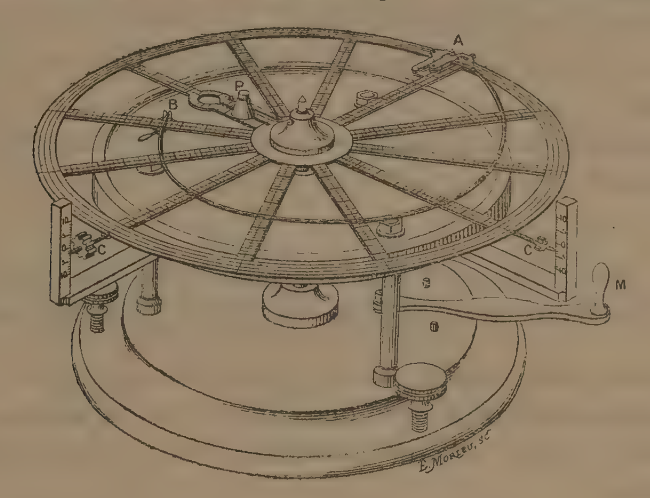
(¹) *Annales des Mines*, t. XIX, 1861.

sistant à faire des retouches successives à une première courbe tracée de sentiment et en calculant les moments statiques d'une série de tronçons de la courbe par rapport à deux axes rectangulaires.

» Il nous a semblé que ce procédé, long et fastidieux, pouvait être avantageusement remplacé par une méthode mécanique, consistant à matérialiser la courbe par un fil de métal, et à ramener son centre de gravité à l'endroit voulu, en vérifiant, par une pesée, la position de ce centre après chaque retouche.

» Pour réaliser cette idée, nous avons construit l'appareil suivant :

» Sur un socle en fonte repose un disque évidé, portant en son milieu une pointe fine sur laquelle il peut pivoter. Ce disque, muni des organes nécessaires pour établir son équilibre, porte, en outre, deux pinces A, B



destinées à maintenir le fil à ses extrémités. Le socle renferme une tige d'acier, glissant verticalement dans une douille, et portant, à sa partie supérieure, une cuvette trempée et polie. Cette tige peut être élevée ou abaissée à l'aide de la manette M, de manière à laisser reposer le disque par son pourtour, ou à le faire pivoter sur sa pointe. Deux échelles, placées à angle droit sur le socle, en regard de deux pointes portées par le disque, permettent de mesurer son inclinaison.

» Sur un rayon perpendiculaire à celui qui contient le bord de la pince extérieure, le disque porte une coulisse dans laquelle on peut introduire un poids P dont la position est indiquée par une échelle.

» La détermination d'une courbe de Phillips à l'aide de cet appareil se fait de la manière suivante : les pinces étant placées aux deux points que doivent occuper les extrémités de la courbe, on établit l'équilibre du

disque seul à l'aide des contrepoids C, C. On pèse la courbe et l'on mesure sa longueur, puis on introduit dans la coulisse le poids P destiné à lui faire équilibre. Ce poids peut être le même pour des courbes diverses, à la seule condition que son moment statique par rapport au centre soit égal au produit du poids de la courbe par la distance donnée par la formule de Phillips. On met alors en place les deux bouts de la courbe, on détermine le défaut d'équilibre en soulevant le disque sur sa pointe, puis on procède, en mettant chaque fois le disque au repos, à des retouches successives, à l'aide de deux pinces appropriées, jusqu'à ce que l'équilibre soit obtenu.

» Le disque de notre appareil a un diamètre de 20^{cm}. Nous avons trouvé qu'un fil de 1^{mm} à 2^{mm} de diamètre en alliage fusible, employé dans les circuits électriques, donne de bons résultats, au double point de vue de la sensibilité et de la facilité des retouches.

» Une courbe ayant été obtenue, il suffit d'en faire un calque et de la réduire ensuite.

» Notre appareil permet de réaliser, en quelques minutes, une courbe d'un type nouveau [1]. »

PHYSIQUE. — *Méthode nouvelle pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur.* Note de MM. **J.-B. Baille** et **C. Féry**, présentée par M. Cornu.

« Lorsqu'une masse métallique est placée dans un champ magnétique tournant, dû à la superposition de deux ou plusieurs courants alternatifs convenablement décalés, elle tend à prendre une vitesse de rotation égale à celle du champ.

» L'industrie tire parti de ce fait, et l'on construit sur ce principe des moteurs pouvant produire un travail considérable. Nous avons pensé qu'il serait possible d'employer ces champs tournants pour déterminer, dans des conditions particulièrement simples, l'équivalent mécanique de la chaleur.

» Si, en effet, la masse métallique soumise au champ est immobilisée, elle est sollicitée par un couple, et, comme le travail produit est nul, l'échauffement est rapide : les déterminations simultanées de la quantité de chaleur ainsi produite et du travail absorbé, connu par le moment du couple et la vitesse de rotation, donnent en effet le rapport cherché.

» Les mesures peuvent se faire avec une grande précision, car toutes les

---

[1] Cet appareil a été construit, avec la collaboration de l'un de nous, à l'École d'Horlogerie et de Mécanique de Fleurier (Suisse).

parties de l'appareil sont immobiles, et les corrections de refroidissement s'effectuent avec autant d'exactitude que dans les déterminations calorimétriques ordinaires.

» L'appareil que nous avons construit pour réaliser ces conditions se compose essentiellement d'un cylindre de cuivre rouge fixé à l'extrémité d'une balance amortie.

» Ce cylindre foré reçoit un thermomètre de précision qui donne à chaque instant sa température; on l'a disposé dans l'axe d'un anneau recevant les courants biphasés d'une petite machine Gramme alternative. Une double enveloppe en ébonite, parcourue par un courant d'eau à température constante, évite le rayonnement de l'anneau sur le cylindre de cuivre.

» La balance, étant en équilibre, est immédiatement déviée dès qu'on lance le courant dans l'anneau; le poids nécessaire pour ramener le système au zéro permet de calculer le couple. D'autre part, la vitesse du champ est mesurée par celle de la machine génératrice qui porte un compteur de tours fixé à demeure; le travail est donc connu très exactement [1].

» Pour évaluer la quantité de chaleur correspondante, nous avons déterminé l'élévation de température pendant un temps assez court pour que le rayonnement soit constant dans cet intervalle. On note ensuite le temps mis par le cylindre pour se refroidir de la quantité dont il s'est échauffé, ce dont on tire la correction de refroidissement.

» Voici, à titre d'exemple, l'une des séries obtenues avec notre appareil dont le cylindre réduit en eau vaut $55^{gr},5$:

Temps.	Moment du couple.	Élévation de température.	Correction de refroidissement.	Élévation vraie.	E.
min		o	o	o	
0......	»	»	»	»	»
5......	$l \times 3,270$	1,74	1,07	2,81	425
10......	3,249	1,50	1,31	2,81	422
15......	3,232	1,28	1,48	2,76	424
20......	3,213	1,10	1,65	2,75	426
25......	3,211	0,93	1,82	2,75	426

» La vitesse de la machine était de 1389 tours par minute, et le bras de levier l de la balance de $22^{cm},5$.

» On peut, au premier abord, être étonné de la valeur élevée de la correction de refroidissement; cette correction est, en effet, déterminée par la différence de température entre l'enceinte extérieure et le corps calorimétrique. Elle augmente donc continuellement jusqu'au moment de

(1) La machine étant à quatre pôles, la vitesse du champ est double de celle indiquée par le compteur.

l'équilibre thermométrique, où elle deviendrait le seul facteur à déterminer. En conduisant l'expérience jusque-là, on réaliserait la méthode des *températures stationnaires*, bien connue en Physique.

» Il n'y a donc pas lieu de se préoccuper de la valeur relative, mais bien de la précision avec laquelle on obtient cette correction de refroidissement.

» On peut remarquer que le couple et l'élévation de température vont en diminuant régulièrement; ceci peut s'expliquer par l'accroissement de la résistance électrique du cuivre qui a passé, dans cette expérience, de 10°, 86 à 27°, 42.

» Les quelques nombres que nous venons de donner n'ont d'autre but que de montrer la grandeur des quantités mises en jeu; nous nous proposons de reprendre ces expériences avec un appareil mieux disposé, où les causes d'erreur que nous avons observées dans cet appareil d'essai soient réduites autant que possible.

» Parmi ces causes d'erreur, une des plus importantes semble être le maintien de l'immobilité du corps calorimétrique, par rapport à son enceinte, pendant toute la durée de l'expérience; si les précautions prises à cet effet ne sont pas rigoureuses, la correction de refroidissement est rapidement erronée.

» Les champs tournants se prêtent aussi à la détermination de plusieurs autres constantes physiques pour la mesure desquelles on est amené à réaliser un déplacement rapide entre des circuits fermés et un champ magnétique. »

PHYSIQUE. — *Sur quelques expériences de Télégraphie acoustique sous-marine, à l'aide d'un microphone à pivots*. Mémoire de M. E. Hardy, présenté par M. A. Cornu. (Extrait par l'auteur.)

« On sait que les vibrations sonores se transmettent dans l'eau à de grandes distances; mais, comme l'amplitude de ces vibrations est faible, pour percevoir de très loin les bruits sous-marins il est nécessaire d'employer des appareils très sensibles aux vibrations sonores tout en étant résistants aux perturbations extérieures.

» Des expériences faites à Cherbourg, par ordre de M. le Ministre de la Marine, ont montré la grande supériorité des microphones à pivots pour ce genre d'observations et fait voir une application si humanitaire de la Télégraphie acoustique sous-marine, que M. le Ministre de la Marine en a autorisé l'emploi.

» Le microphone à pivots se compose d'un petit disque de charbon fixé au centre de la plaque vibrante. Des éléments à pivots sont installés autour de ce disque. Chaque élément à pivots se compose d'une pièce mobile avec contrepoids pour régler la pression des charbons. Une petite quantité de mercure entoure chaque pivot et assure le passage du courant électrique dans la pièce mobile sans gêner en rien sa mobilité. »

PHYSIQUE. — *Sur l'osmose des liquides à travers une membrane de caoutchouc vulcanisé* (¹). Note de M. G. **Flusin**, présentée par M. Friedel.

« Au cours de ses recherches sur l'osmose, M. Raoult (²) a trouvé que, si l'on sépare par une membrane de caoutchouc vulcanisé de l'éther et de l'alcool méthylique, il se produit un passage de l'éther vers l'alcool; sur ses bienveillants conseils, j'ai entrepris d'étudier l'osmose de différents autres liquides à travers le caoutchouc. J'ai l'honneur de soumettre à l'Académie les premiers résultats obtenus.

» J'ai employé du caoutchouc vulcanisé de 1^{mm} d'épaisseur. Sa densité à $17°$ est 0,997; il laisse 2 pour 100 de cendres et il renferme 12,54 pour 100 de soufre total, dont 1,28 seulement de soufre combiné. Plongé dans les liquides indiqués ci-après, ce caoutchouc se gonfle, devient translucide, mais conserve sa cohésion.

» J'ai reconnu d'abord que, si l'on s'en sert comme diaphragme, en mettant une face en contact avec de l'eau et l'autre avec de l'alcool méthylique, de l'alcool éthylique ou de l'acide acétique, on n'observe pas de mouvement osmotique; l'examen de l'eau montre de plus que les corps précédents ne traversent pas sensiblement la membrane en douze heures. Au contraire, si l'on dispose d'un côté de l'alcool éthylique et de l'autre de la benzine, du chloroforme, de l'essence de pétrole, etc., ces liquides passent plus ou moins rapidement vers l'alcool.

» La mesure de la pression osmotique limite (si tant est qu'il y en ait une) m'ayant présenté, comme à M. Raoult, des difficultés que je n'ai pu surmonter, je me suis borné à mesurer la vitesse du courant osmotique, la pression restant constante de chaque côté du diaphragme.

(¹) Travail fait au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 187. *Zeitsch. für phys. Chem.*, 4, t. XVII, p. 737; 1895.

» Dans ce but, je me suis servi de l'osmomètre de M. Raoult. La cloison de caoutchouc est serrée entre deux disques de tôle perforée qui s'opposent à sa déformation. Un des compartiments de l'osmomètre est rempli avec le liquide en expérience et *l'autre avec de l'alcool éthylique*. Ces deux compartiments communiquent avec deux tubes de verre divisés, de $2^{mm},6$ de diamètre intérieur, disposés parallèlement dans le même plan horizontal, de sorte que les mouvements des colonnes liquides s'y effectuent sans que la pression varie. On amène les ménisques au milieu des tubes et l'on plonge l'appareil dans un bain d'eau maintenu à 12° C.; les lectures sont faites à intervalles déterminés. Au bout de quinze à quarante minutes, suivant la nature des liquides, la marche des ménisques prend un régime régulier qui permet de calculer la vitesse d'osmose relative à l'alcool éthylique.

» Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau suivant, où v désigne la vitesse des ménisques en millimètres par minute et V la hauteur du liquide, en millimètres, qui serait soulevée par l'osmose au-dessus du diaphragme dans le même temps :

Substances séparées de l'alcool par le caoutchouc.	v.	V × 10000.
1. Sulfure de carbone pur.............	10,20	193,8
2. Chloroforme pur....................	7,65	145,3
3. Toluène pur........................	4,00	76,0
4. Éther anhydre......................	4,00	76,0
5. Benzine pure.......................	3,00	57,0
6. Xylène pur (136°-140°).............	2,65	50,3
7. Essence de pétrole ($D_0 = 0,720$)......	2,50	47,5
8. Chlorure de benzyle................	0,70	13,3
9. Essence de térébenthine ($D_0 = 0,883$).	0,60	11,4
10. Huile de pétrole ($D_0 = 0,812$)........	0,45	8,5
11. Nitrobenzine pure..................	0,15	2,8

» Les corps étant rangés par ordre décroissant de vitesse d'osmose, il semble probable que, si l'on séparait par une membrane de caoutchouc deux quelconques de ces liquides, celui dont le numéro d'ordre serait le plus faible passerait le plus vite. C'est ce que j'ai vérifié pour tous ces corps pris deux à deux et se suivant immédiatement. Il est à remarquer toutefois que les vitesses d'osmose observées dans ces conditions ne sont pas proportionnelles à la différence des vitesses relatives à l'alcool; on conçoit en effet que le diaphragme ne soit plus ici dans le même état et qu'il soit pénétré inégalement par les deux liquides se rencontrant au sein même de la membrane.

» Dans ces phénomènes, l'affinité plus ou moins grande des liquides pour le caoutchouc joue un rôle évident. Afin de rechercher la relation qui pouvait exister entre cette affinité et les vitesses d'osmose, j'ai mesuré les volumes de liquides absorbés par le caoutchouc au bout de temps variant de une minute à vingt-quatre heures.

» Un disque de caoutchouc neuf est plongé dans le liquide pendant un temps déterminé, à l'expiration duquel il est rapidement essuyé, sans pression, et pesé. Après dessiccation complète, il est pesé de nouveau. C'est ainsi le poids du disque desséché, et non celui du disque neuf, qui sert pour le calcul, car, pendant le séjour du caoutchouc dans le liquide, celui-ci a dissous une quantité variable de substances solubles.

		Nombre de centimètres cubes de liquide absorbés par 100gr de caoutchouc au bout de						
Substances.	V × 10000.	1m.	5m.	15m.	30m.	1h.	3h.	24h.
1. Sulfure de carbone......	193,8	65	233	445	602	724	778	811
2. Chloroforme...........	145,3	33	159	343	538	721	929	964
3. Toluène...............	76,0	24	116	260	417	556	720	740
4. Éther.................	76,0	19	90	175	264	320	324	343
5. Benzine...............	57,0	17	96	218	358	478	565	586
6. Xylène................	50,3	15	95	216	330	528	594	635
7. Essence de pétrole......	47,5	13	71	160	267	366	434	438
8. Chlorure de benzyle	13,3	7	25	53	119	189	313	439
9. Essence de térébenthine .	11,4	4	17	43	94	139	385	552
10. Huile de pétrole........	8,5	3	10	25	56	78	217	367
11. Nitrobenzine...........	2,8	2	6	16	24	47	86	136
Alcool méthylique..........	»	»	»	»	»	»	»	2
Alcool éthylique............	»	»	»	»	»	»	»	3
Alcool acétique.............	»	»	»	»	»	»	»	12

» Ainsi qu'on le voit, les nombres de la dernière colonne, correspondant à des substances osmotiquement inactives, sont beaucoup plus petits que les onze premiers concernant des substances actives. De plus, ceux qui se rapportent à ces dernières se classent dans le même ordre que les vitesses osmotiques et leur sont même grossièrement proportionnels, lorsque la durée d'immersion est très courte. La même chose n'arrive pas pour les nombres obtenus après vingt-quatre heures d'immersion.

» La vitesse d'osmose ne dépend donc pas, comme le pense M. Tammann [1], du volume maximum de liquide que peut absorber le caoutchouc,

---

[1] *Zeitsch. für phys. Chem.*, 4, t. XXII, p. 481; 1897.

mais bien de l'énergie avec laquelle le caoutchouc s'empare du liquide, *dès la première minute de contact;* en d'autres termes, la vitesse d'osmose croît avec le coefficient angulaire à l'origine de la courbe obtenue en portant en abscisses les temps d'immersion et en ordonnées les volumes de liquide absorbés. »

PHOTOGRAPHIE. — *Amélioration des clichés photographiques surexposés.* Note de M. **Mercier**, présentée par M. Lippmann.

« On sait que les clichés exposés trop longtemps à la chambre noire sont faibles et uniformément gris quand la surexposition est trop grande; on n'obtient plus que des traces d'image.

» Il suffit de plonger une plaque, même fortement surexposée, dans une dissolution d'émétique ($2^{gr},5$ dans 100^{gr} d'eau) pendant environ deux minutes, de laisser sécher et de développer à l'hydroquinone pour obtenir une image vigoureuse. On sauve ainsi des épreuves autrement inutilisables.

» Il est indifférent d'opérer sur la plaque avant ou après l'exposition.

» Les sels d'antimoine ou d'arsenic à oxyde organique jouissent de la même propriété. Il en est de même des sels de morphine et de codéine : ils donnent des clichés plus doux que l'émétique avec l'acide pyrogallique comme avec l'hydroquinone.

» Les réducteurs utilisés comme développateurs (amidol, métol, orthol, pyrogallol), employés à doses extrêmement faibles (1^{cgr} dans 100^{gr} d'eau) et préalablement oxydés par l'action de l'air, retardent la venue de l'image entière en cas de sous-exposition et favorisent la venue des grands noirs en cas de surexposition; ils permettent d'obtenir des clichés purs et avec des contrastes vigoureux, alors que la pose a été excessivement prolongée.

» Employés après la pose, ils retardent la venue de l'image et lui donnent moins d'intensité.

» Ces mêmes réducteurs-développateurs non oxydés (l'amidol en particulier) avancent le développement à l'hydroquinone ou à l'acide pyrogallique. Ils augmentent l'intensité des noirs en conservant à l'image une grande pureté.

» Les diverses substances dont j'ai parlé agissent à condition qu'on ait laissé sécher sur la plaque. Mais il est inutile de les ajouter au développateur. »

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Sur un appareil destiné à aérer l'eau distillée ou bouillie.* Note de M. **Maillet**, présentée par M. Lippmann.

« L'eau à aérer est contenue au fond d'un réservoir en métal. Soulevée par un appareil élévatoire elle retombe en pluie dans le fond du réservoir. L'appareil élévatoire est une sorte de pompe à force centrifuge, ou plus exactement c'est une turbine centrifuge à réaction, dont le jeu est renversé de façon à fonctionner comme machine élévatoire. »

PHYSICO-CHIMIE. — *Récapitulation des poids atomiques calculés par la méthode des densités limites.* Note de M. **Daniel Berthelot**, présentée par M. H. Becquerel.

« J'ai calculé dans une Note précédente par la méthode physique des densités limites les poids moléculaires de divers composés gazeux oxygénés et hydrogénés. Sachant que O = 16 par convention, et que H = 1,0074 (*Comptes rendus,* t. CXXVI, p. 1030; 1898) on calcule sans difficulté les poids atomiques du carbone, de l'azote, du chlore et du soufre :

$CO^2 = 44,000$	$Az^2O = 44,000$	$HCl = 36,486$	$C^2H^2 = 26,020$	$SO^2 = 64,046$
$O^2 = 32,000$	$O = 16,000$	$H = 1,007$	$H^2 = 2,015$	$O^2 = 32,000$
$C = 12,000$	$Az = 14,000$	$Cl = 35,479$	$C = 12,0025$	$S = 32,046$

» Le poids atomique de l'élément étudié se déduit avec d'autant plus d'exactitude du poids moléculaire du composé correspondant que cet élément y entre pour une plus forte proportion. Les composés hydrogénés sont plus favorables au calcul que les composés oxygénés. En effet C forme en poids les $\frac{12}{13}$ de C^2H^2; Cl les $\frac{35}{36}$ de HCl; tandis que S ne forme que $\frac{1}{2}$ de SO^2; Az moins de $\frac{1}{3}$ de Az^2O; et C les $\frac{3}{11}$ de CO^2. Ce dernier cas est le plus défavorable de tous. L'erreur relative sur le poids atomique du carbone, déduit de la densité de CO^2, est presque quadruple de l'erreur qui existe sur cette densité même.

» Proposons-nous maintenant de comparer les poids atomiques calculés par la méthode physique avec ceux que l'on déduit des analyses chimiques. Les expériences auxquelles les chimistes attribuent la plus grande valeur sont celles de Stas [1], qui a

[1] *Bulletin de l'Académie de Belgique,* t. X, p. 208; 1860; *Mémoires de l'Académie de Belgique,* t. XXXV, p. 1; 1865; t. XLIII, p. 1; 1882.

On consultera, en outre, Van der Plaats, *Essai de calcul des poids atomiques* de

exécuté avec un soin extrême deux séries parallèles : synthèse des sulfure, chlorure, bromure, iodure d'argent; analyse des sulfate, chlorate, bromate, iodate d'argent. Ces déterminations ont passé pour irréprochables jusqu'au jour où Dumas a reconnu que l'argent fondu employé par Stas retient en moyenne 166^{mgr} d'oxygène par kilogramme (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XIV, p. 289; 1878). Cette cause d'erreur n'influe pas sur la série des analyses, mais diminue la précision de la série des synthèses. Dumas en a conclu que Stas a donné pour le chlore un poids atomique trop bas de quelques dix-millièmes de sa valeur. M. Leduc (*Comptes rendus,* t. CXXV, p. 300; 1897) a montré que, dans le cas de l'azote, cette même cause d'erreur conduit au contraire à un poids atomique trop haut de trois millièmes de sa valeur. Sans entrer dans une discussion qui aura sa place ailleurs, je dirai que la présence de l'oxygène dans l'argent fondu a conduit Stas à un poids atomique trop élevé pour l'argent, et que, si l'on admet le taux moyen d'oxygène par kilogramme d'argent qui résulte des expériences de Dumas, il convient de substituer la valeur $Ag = 107,912$ au nombre de Stas $Ag = 107,930$, et, pour les calculs tout à fait précis, de retenir seulement la série des analyses. Ce qui prouve clairement la nécessité de cette correction systématique aux poids atomiques de Stas, que Dumas a découverte en 1878 par une méthode purement chimique, c'est que les modifications auxquelles elle conduit, diverses en grandeur et en signe, sont confirmées qualitativement et quantitativement par les trois systèmes de mesures entièrement indépendants les uns des autres que fournit pour le chlore, le soufre et l'azote, la méthode physique des densités limites.

» *Carbone.* — La densité limite de C^2H^2 donne $C = 12,0025$; celle de CO^2 donne $C = 12,000$ (¹); celle de CO, qui est connue avec une grande précision (0,87495 selon M. Leduc, 0,87498 selon Lord Rayleigh), nous a donné précédemment $C = 12,007$. La discussion de ces divers nombres conduit à adopter finalement $C = 12,005$.

» *Azote.* — La densité limite de Az^2O donne $Az = 14,000$; la densité limite de Az donne $Az = 14,007$. Si l'on remarque que Az^2O est difficile à obtenir tout à fait pur et que sa densité a été l'objet de mesures moins concordantes que celle de Az, pour laquelle M. Leduc a trouvé 0,87508, et Lord Rayleigh 0,87507, on attribuera plus de poids à la seconde valeur et l'on admettra finalement $Az = 14,005$.

» Dans tous les cas, la valeur de Stas, $Az = 14,044$, est viciée par l'erreur systématique signalée plus haut et doit être abandonnée.

» *Argon.* — D'après Lord Rayleigh (*Proceed. Roy. Soc.,* t. LXII, p. 209; 1898), la densité de l'argon, par rapport à l'oxygène, est 1,24623. La compressibilité de l'argon n'a pas été étudiée expérimentalement; mais, sachant que ses constantes critiques sont $\theta = -121°$; $\varpi = 50^{atm}$, on peut calculer A_0^1 par le principe des états correspon-

---

M. Stas (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. VII, p. 499; 1886); et *Comptes rendus,* t. CXVI, p. 1362; 1893.

(¹) En adoptant pour la densité de CO^2 le nombre de Lord Rayleigh au lieu de celui de M. Leduc, on trouve $C = 12,0035$. On voit que, même dans ce cas qui, comme il a été dit, est le plus défavorable de tous pour le calcul, la précision des mesures expérimentales laisse place à bien peu d'incertitude.

dants. Il suffit de tracer la courbe de M. Leduc ayant pour abscisses $\theta + 273°$ et pour ordonnées $A_0^1\pi$, au moyen des données connues sur Az, CO, O, AzO et de relever sur l'abscisse 273°-121° la valeur du produit $A_0^1\pi$ relatif à l'argon. On trouve ainsi $A_0^1 = 0,00070$, $v_m = 0,99930$, $M = 39,882$.

» *Chlore.* — La densité limite de HCl donne Cl = 35,479. Stas a trouvé par la synthèse du chlorure AgCl : Ag = 1,32850 et par l'analyse du chlorate AgCl : $AgClO^3 = 0,7492045$. Éliminant Ag entre ces deux relations, il vient Cl = 35,456. Si l'on garde seulement le second rapport en y adjoignant Ag = 107,912, il vient Cl = 35,479, nombre identique à celui que donne la méthode physique.

» *Soufre.* — La densité limite de SO^2 conduit à S = 32,046. Stas a trouvé, par la synthèse du sulfure d'argent Ag^2S : Ag = 1,148521 et par l'analyse du sulfate d'argent $Ag^2 : Ag^2SO^4 = 0,692033$. Éliminant Ag entre ces deux relations, il vient S = 32,058. Si l'on garde seulement le second rapport, en y adjoignant Ag = 107,912, il vient S = 32,045, nombre presque identique à celui que donne la méthode physique.

» Cette concordance avec les résultats d'un expérimentateur tel que Stas montre la précision de la méthode des densités limites.

» Pour donner une idée de l'erreur que l'on commettrait dans le cas de SO^2 en prenant la densité normale au lieu de la densité limite, je dirai que l'on en déduirait S = 33,55. On sait, d'ailleurs, qu'il y a plus d'un siècle que SO^2 a été liquéfié par Monge et Clouet par un refroidissement à — 20°, et que Œrsted, pour expliquer la différence entre la densité théorique de ce gaz et sa densité réelle, invoquait déjà sa grande compressibilité au voisinage de son point de condensation.

» *Conclusion.* — Les calculs précédents justifient le point de vue dont je suis parti, à savoir que l'hypothèse d'Avogadro, d'après laquelle : *Volumes égaux de tous les gaz renferment même nombre de molécules,* est une loi limite qui se vérifie exactement pour de très faibles pressions. Par suite, *les poids moléculaires des gaz sont proportionnels à leurs densités limites. Ces densités limites s'obtiennent en multipliant les densités normales (c'est-à-dire prises à 0° et sous la pression atmosphérique) par le facteur* $1 - \varepsilon$ *qui représente l'écart de la compressibilité du gaz par rapport à celle d'un gaz parfait entre* 0^{atm} *et* 1^{atm} (1).

» On obtient ainsi les poids atomiques :

O.	H.	C.	Az.	S.	Cl.	A.
16	1,0074	12,005	14,005	32,046	35,479	39,882

» Cette méthode purement physique pour la détermination des poids atomiques rivalise de précision avec les méthodes chimiques dans les cas

(1) Dans le cas où la compressibilité du gaz n'a pas été étudiée expérimentalement, il suffit de connaître ses constantes critiques pour calculer $1 - \varepsilon$ d'une manière approchée, comme il a été montré plus haut pour l'argon.

où celles-ci sont directes (synthèse d'un composé oxygéné tel que H^2O, CO^2, P^2O^5, etc.). Elle l'emporte sur elles dans les cas (Cl, S, Az, etc.) où elles sont indirectes. »

PHYSICO-CHIMIE. — *Sur la détermination des poids moléculaires des gaz.* Réponse de M. **Marqfoy** à M. Daniel Berthelot.

« M. D. Berthelot a montré, dit la phrase qui a motivé, dans le n° 17 (25 avril 1898) des *Comptes rendus,* ma réclamation de priorité, que « le » poids moléculaire d'un gaz est en réalité proportionnel, non pas à sa » densité réelle (à cause des écarts des lois de Mariotte et de Gay-Lussac) » mais au produit de cette densité par son volume moléculaire ».

» La réponse de M. D. Berthelot insérée dans le n° 18 (2 mai 1898) disant : « Cet énoncé ne m'est propre en aucune manière, pas plus qu'à » M. Marqfoy », s'applique donc à lui-même en faisant voir qu'il n'avait pas à *montrer* la proposition ci-dessus.

» La loi que j'ai revendiquée a d'ailleurs une forme principale autre, qui est $E = \Delta R_m$, R_m coefficient de compression et porosité de l'atome, et c'est en raisonnant sur cette forme que j'arrive à dire, page 265, comme le fait aujourd'hui M. D. Berthelot : « On retrouve ainsi la formule générale » $P = VD$, comme cela devait être. »

« Quant au fait que les volumes moléculaires des divers gaz ne sont pas » rigoureusement égaux dans les conditions moyennes de température et de » pression, dit encore M. D. Berthelot..., c'est une vérité connue depuis » longtemps. »

» Je n'y contredis point. Mais ce n'est point de cela qu'il s'agit. La Chimie, quand elle traite des corps gazeux, se borne à les considérer statiquement aux conditions normales de température et de pression. Or, la densité, le volume sont des éléments essentiellement dynamiques. Si j'appelle 1 le volume de la molécule d'hydrogène aux conditions extrêmes, ce volume devient 6977 aux conditions normales, tandis que si j'appelle 1 le volume de la molécule d'oxygène aux conditions extrêmes, ce volume devient 702 aux conditions normales. Tant qu'il ne sera pas tenu compte des variations que les conditions de température et de pression, en variant elles-mêmes, font subir aux volumes, aux densités, il ne sera possible de rien conclure, pour les poids moléculaires, de densités examinées aux seules conditions normales qui, dans l'échelle des conditions, sont des conditions quelconques.

» Je nie donc, puisque M. D. Berthelot m'amène à critiquer son travail, ce que je n'avais point fait encore, qu'on puisse rien découvrir sur la détermination des poids moléculaires avec le seul secours des densités aux conditions normales, à moins qu'on n'appelle à son aide l'hypothèse d'Avogadro avec ses conséquences, hypothèse dont je me suis attaché, et je remercie M. D. Berthelot de l'avoir rappelé, à démontrer l'inexactitude justement pressentie d'ailleurs par M. Berthelot (*Synth. chim.*, p. 163).

» J'ai dit, comme le reproduit M. D. Berthelot, que l'équivalent de l'hydrogène étant 1, l'équivalent du carbone est 3, parce que, dans le gaz des marais, 12 en poids de carbone se combinent avec 4 en poids d'hydrogène, soit 3 de carbone avec 1 d'hydrogène.

» J'ai dit que l'équivalent de l'oxygène est 2, parce que, dans l'oxyde de carbone, 3 de carbone se combinent avec 4 d'oxygène, ce qui donne au plus 4 pour cet équivalent, et que dans la chaux, 5 en poids de calcium se combinent avec 2 d'oxygène, ce qui donne 5 et 2 pour les équivalents, ou, ce qui revient au même, pour les poids moléculaires de ces deux corps.

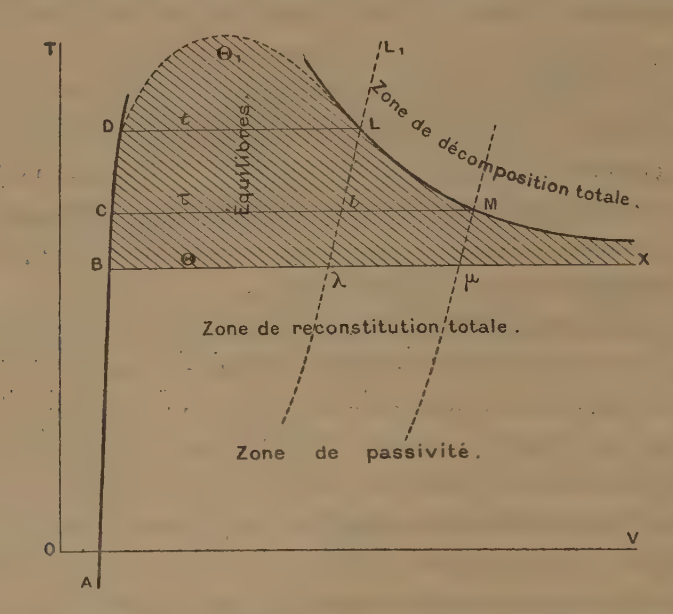
» M. D. Berthelot veut bien rappeler les termes de ma loi des équivalents. Deux ans et demi se sont écoulés depuis que l'Académie a inséré cette loi dans les *Comptes rendus*. La loi des équivalents n'a pas encore trouvé son contradicteur. Elle ne le trouvera pas, car elle est la vérité. »

CHIMIE. — *Sur les zones de réactions*. Note de M. **Albert Colson**.

« Une modification du procédé graphique employé en Physique, pour représenter les expériences d'Andrews, permet de grouper les divers cas de décomposition d'un sel par un acide ou par une base, que j'ai étudiés et classés dans ces dernières années.

» Pour fixer les idées, examinons la décomposition du carbonate de chaux, en laissant de côté les particularités signalées par M. Raoult. Si nous chauffons progressivement dans le vide une molécule de carbonate, et si nous portons les volumes en abscisses et les températures en ordonnées, la ligne AB représentera les états successifs du corps solide jusqu'à la température θ. Admettons qu'à ce point la dissociation commence, nous comprimerons alors la masse à une pression légèrement supérieure à la tension maxima, afin que le corps reste solide : la ligne BCD figurera la suite des états obtenus dans ces conditions quand la température augmente de θ à t.

» Si, à la température Θ, nous avions laissé le gaz carbonique se dégager librement sous sa tension maxima, alors presque nulle, nous aurions obtenu une série d'états successifs figurés par la droite indéfinie BX, ou par les



droites CM, DL, si nous eussions opéré aux températures τ et t, relatives aux points C et D.

» On sait que le volume occupé par une masse de gaz à une température donnée, sous une pression égale à la tension de dissociation correspondante, est d'autant plus petit que la température est plus élevée; par suite, les volumes figurés par les longueurs CM, DL, ... diminuent quand la température augmente; il est donc possible que les deux portions de courbe ABCD et LMX, asymptote à BX, se raccordent en un point correspondant à une température Θ_1. Celle-ci serait la température maxima résultant de la combinaison directe des composants; mieux encore, elle serait assimilable à la température critique des gaz en liquéfaction : et le volume critique du corps dissocié serait la somme des volumes des composants à la *température chimico-critique*, et à la pression respectivement supportée par chaque composant à cette température.

» *Remarque*. — En dehors des dissociations hétérogènes, il serait aisé de trouver des exemples de températures chimico-critiques : les chlorhydrates d'AzH^3, ou mieux de PH^3, seraient d'une observation facile pour un expérimentateur outillé et secondé. Dans ces cas, la pression respective des composants au point de vue critique serait la moitié de la pression

chimico-critique, puisque ces composants sont gazeux et que

$$\text{vol. } PH^3 = \text{vol. } HCl.$$

» Revenons aux dissociations hétérogènes. La droite BX, les lignes BCD et LMX partagent le plan en trois régions essentielles. Tout point compris entre ces trois lignes représente un état chimique réversible. Tout point situé dans la région L_1M_1, à droite de LMX, figure un état de décomposition totale provoqué par une action prolongée de la température. Enfin, pour tout point situé au-dessous de BX, c'est-à-dire pour toute température inférieure à θ, le corps ne pourra pas subir de décomposition; de sorte que, dans la région formée par l'angle ABX, les éléments constituants du corps (CO^2 et CaO) seront dans un état d'équilibre instable qu'il s'agit de définir.

» A cet effet, considérons le point L qui représente le carbonate complètement dissocié à la température t. Si nous élevons la température du mélange sous une pression constamment égale à la tension maximum p, le système se dilatera conformément aux lois de la Physique, et les états successifs seront représentés par la ligne LL_1. Si l'on avait refroidi brusquement le mélange, il se serait contracté suivant la ligne $L\lambda$, prolongement de LL_1. En Physique, $L\lambda$ représenterait les divers états d'une vapeur sursaturée, états très instables, mis en évidence par J. Thomson. En Chimie, la *surdissociation* correspondant à la sursaturation est d'autant plus facile à observer que la réaction est plus lente, et, comme une élévation de température facilite les réactions, on pourra toujours abaisser suffisamment la température du système dissocié pour empêcher la reconstitution du corps composé. Ainsi, à froid, le charbon est sans action sur l'oxygène, la chaux sur le gaz carbonique, l'acide sulfurique très refroidi sur le tournesol.

» Cette observation implique l'existence d'une zone où les composants sont dans un état passif dont ils ne peuvent sortir que par une élévation de température, quelle qu'en soit la cause. Si la température à laquelle la passivité commence est indépendante des trajets $L\lambda$, $M\mu$, c'est-à-dire de la pression, la zone passive sera limitée par une droite parallèle à OV et qui correspondra à une température que M. Duhem et moi avons appelée *point de réaction* et dont M. Duhem a montré l'importance dans ses interprétations mathématiques des phénomènes chimiques (¹).

» Que cette limite soit une droite ou une courbe, il existera entre elle et la droite BX une zone dans laquelle la reconstitution isotherme du com-

---

(¹) DUHEM, *Traité élém. de Mécan. chimique*, t. I, p. 219; 1897.

posé se fera d'une façon totale et irréversible, puisque, dans cette zone, la tension de décomposition est nulle. Les expériences récentes de M. Arm. Gautier et celles de M. Hélier paraissent reculer les limites de cette zone de reconstitution totale.

» A un autre point de vue, l'action du gaz H^2S sur les sels métalliques est très lente au point de réaction, ainsi que sur la courbe de dissociation totale LMX; donc *la vitesse de réaction passe par un maximum entre ces deux régions*.

» Tous les corps, ou toutes les réactions ne possèdent pas cette gamme de zones dont je viens de parler. Ainsi, dans l'action du gaz H^2S sur les phosphates d'argent, on constate l'existence de la zone passive et celle des reconstitutions totales. Quand on élève la température pour atteindre la zone des dissociations, les acides phosphoriques sont décomposés, et l'équilibre fait défaut par suite de la destruction de l'un de ses facteurs. Dans l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de plomb, on constate l'existence de la zone de dissociation et de celle des décompositions totales. Cette réaction fait, en quelque sorte, suite à la précédente, si bien qu'il semble que l'on atteindrait vraisemblablement, dans tous les cas, la zone de dissociation, si l'on pouvait élever suffisamment la température sans détruire les facteurs de la réaction.

» Cette conception permet alors d'expliquer logiquement, par la simple considération de l'équation de Clapeyron et Clausius, pourquoi un acide faible, tel que l'acide acétique, voire l'acide carbonique, est sans action sur les sulfates ou les chlorures. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les mélanges phosphorescents formés par le sulfure de strontium* [1]. Note de M. **José Rodriguez Mourelo.**

« Dans une Note précédente (*Comptes rendus,* t. CXXVI, p. 204), j'ai rapporté des expériences relatives à la propriété que possède une petite quantité de sulfure de strontium phosphorescent de rendre lumineuse, dans l'obscurité, une masse d'un corps inerte avec laquelle il est intimement mélangé ou dans laquelle le sulfure se produit, à une haute température. Il s'agit donc des actions d'un corps actif sur un autre corps qui ne l'est pas au point de vue de la phosphorescence.

---

(1) Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École centrale des Arts et Métiers, à Madrid.

» *Deux substances actives.* — J'ai cherché à obtenir des mélanges très homogènes des sulfures phosphorescents, en partant des carbonates, à la température du rouge cerise, maintenue pendant deux heures.

» 50^{gr} de carbonate de baryum, 50^{gr} de carbonate de strontium et 30^{gr} de soufre furent chauffés, comme il a été dit ; il en est résulté une masse blanche verdâtre, laquelle, après une exposition de cinq minutes à la lumière diffuse, produisit une phosphorescence de couleur vert jaune clair et de faible intensité. Si l'on ajoute au mélange, avant de chauffer, 2^{gr} de carbonate de sodium, 0^{gr},03 de chlorure de sodium et une trace de sous-nitrate de bismuth, le pouvoir phosphorescent augmente beaucoup, tout en gardant la première couleur. La masse primitive contenait :

Sulfure de baryum...................	42^{gr},89
Sulfure de strontium..................	40^{gr},50

plus quelques impuretés et une petite quantité des sulfates des deux métaux dont la présence favorisait plutôt la phosphorescence.

» 50^{gr} de carbonate de strontium précipité furent mélangés à 50^{gr} de carbonate de calcium et 30^{gr} de soufre : le mélange ayant été chauffé pendant deux heures au rouge cerise, on obtint une masse d'un blanc sale; exposée trois minutes à la lumière directe, sans insolation, elle donna une phosphorescence peu intense et de couleur vert violacé. De même que dans le cas précédent, l'intensité lumineuse augmentait considérablement quand on y ajoutait, en faisant le mélange, 2^{gr} de carbonate de sodium, 0^{gr},03 de chlorure de sodium et une trace de sous-nitrate de bismuth. Le produit phosphorescent contenait, outre les impuretés :

Sulfure de strontium.............	40^{gr},50
Sulfure de calcium...............	35^{gr},85

» 50^{gr} de carbonate de calcium furent mélangés avec 50^{gr} de carbonate de baryum et 30^{gr} de soufre. Traités comme dans les cas précédents, on obtint une masse phosphorescente, de lumière verdâtre et contenant :

Sulfure de calcium...............	36^{gr},10
Sulfure de baryum...............	41^{gr},98

» L'intensité de la phosphorescence peut être augmentée par l'addition de carbonate de sodium, de chlorure de sodium et de sous-nitrate de bismuth, dans les proportions des expériences déjà décrites.

» *Une substance inerte et deux substances actives.* — On a mélangé une quantité déterminée de sulfate de baryum (100^{gr}) et de petites proportions de carbonate de baryum et de carbonate de strontium; de carbonate de strontium et de carbonate de calcium; de carbonate de calcium et de carbonate de baryum, plus du soufre; en maintenant le produit au rouge cerise, pendant deux heures, on obtint des mélanges contenant deux sulfures phosphorescents répandus dans la masse.

» Les résultats obtenus dans plusieurs expériences permettent d'établir certaines règles pratiques, qui ne sont pas sans intérêt.

» Pour que la phosphorescence soit produite il ne faut pas moins de deux et demi pour 100 de chacune des substances actives : à partir de ces limites, la phosphorescence augmente avec la proportion de la matière active.

» Dans tous les cas, l'exposition à la lumière directe, sans insolation, doit être plus prolongée que s'il s'agissait de substances actives seules ou mélangées.

» Il est toujours possible d'augmenter, d'une manière remarquable, l'intensité de la luminescence, en ajoutant au mélange du sulfate de baryum, du soufre et des carbonates, avant de chauffer, de simples traces de carbonate de sodium, de chlorure de sodium et de sous-nitrate de bismuth.

» Quant à la couleur de la phosphorescence, elle est toujours intermédiaire entre la couleur propre des substances actives employées, de sorte qu'en variant les proportions des substances qui doivent se trouver dans le sein de la masse inerte il est possible d'obtenir toute une série de nuances, par le mélange du jaune, du violet et du vert; d'ordinaire c'est le dernier qui domine, peut-être parce que, dans tous les cas examinés, c'est la phosphorescence du sulfure de strontium qui est la plus vive.

» La température la plus convenable pour obtenir des mélanges phosphorescents est celle qui correspond au rouge cerise; en opérant au blanc, ou en prolongeant l'action de la chaleur longtemps, on s'expose à obtenir des produits qui ne sont pas phosphorescents, sans que l'on puisse leur faire acquérir cette propriété ni par de nouvelles calcinations, ni par l'étincelle électrique. »

CHIMIE. — *Sur les limites d'inflammabilité des vapeurs combustibles.* Note de MM. **H. Le Chatelier** et **O. Boudouard**.

« L'inflammabilité des mélanges gazeux est une propriété complexe; elle doit dépendre de diverses conditions d'ordre plus général, telles que chaleur de combustion, vitesse de combinaison, etc. Les recherches trop peu nombreuses faites sur ce sujet n'ont pas encore permis d'établir des relations entre les différents phénomènes en jeu. Si l'on veut multiplier suffisamment les expériences, il ne faut pas se limiter aux gaz combustibles, mais s'adresser aussi aux vapeurs combustibles qui embrassent un grand nombre des composés de la Chimie organique.

» Pour déterminer la limite d'inflammabilité d'une vapeur, c'est-à-dire

la plus petite quantité de ce corps dont le mélange avec une quantité donnée d'air soit inflammable, on ne peut employer les mêmes procédés que dans le cas des gaz. Nous avons, pour les liquides très volatils, comme l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, introduit successivement des poids connus de ces composés dans un flacon de 2^{lit} rempli préalablement d'air. Un agitateur intérieur servait à activer l'évaporation du liquide et à rendre le mélange homogène. L'expérience était renouvelée jusqu'à ce que l'on ait trouvé deux poids différant au plus de 10 pour 100 et tels que le plus faible donne un mélange ininflammable et le plus fort un mélange inflammable. La moyenne de ces deux nombres a été prise pour la limite d'inflammabilité qui est ainsi définie à 5 pour 100 près de sa valeur.

» Dans le cas des corps peu volatils, comme les alcools, l'essence de térébenthine, la naphtaline, nous introduisons le composé dans une fiole jaugée de 500^{cc}, maintenue à température fixe. Un thermomètre placé à l'intérieur porte un agitateur qui, par son mouvement, accélère la saturation de l'air. La température correspondant à la limite d'inflammabilité a été déterminée à 1° près. Pour savoir la quantité de vapeur existant à cette température dans le mélange, nous faisons passer un volume connu d'air, 2^{lit}, dans un petit tube à ponce imprégnée du liquide, maintenu à la même température. La perte de poids donne la quantité de liquide qui s'est vaporisée pour fournir un volume de mélange égal à 2^{lit} augmentés du volume de cette vapeur.

» Cette méthode est beaucoup moins précise que la précédente, pour deux raisons : d'une part, la variation rapide des tensions de vapeur avec la température; d'autre part, la difficulté d'amener à saturation une masse donnée d'air. Les erreurs sont par cette seconde méthode au moins deux fois plus grandes que par la première.

» Dans le Tableau qui résume les résultats de nos expériences, les lettres inscrites en tête des colonnes ont la signification suivante :

t température de saturation de l'air;
p poids de vapeur par litre de mélange mesuré à la température de 15°;
v volume de vapeur dans 100^{vol} de mélange;
o volume d'oxygène nécessaire pour la combustion complète de la vapeur;
q quantité de chaleur dégagée par la combustion de 1^{vol} moléculaire du mélange, soit $23^{\text{lit}},5$ à 15°.

» Les nombres en chiffres gras indiquent les résultats directs des mesures expérimentales; les autres sont calculés tant en partant de ces ré-

sultats que des données connues relatives aux poids moléculaires, aux chaleurs de combustion.

Corps étudiés.	t.	p.	v.	o.	q.
	°	gr			
Hydrogène	»	»	10	5	6,9
Oxyde de carbone	»	»	16	8	11
Sulfure de carbone	»	0,063	1,94	5,9	4,9
Gaz d'éclairage	»	»	8,1	9	10
Éther de pétrole	»	0,045	»	»	13
Essence de pétrole	»	0,051	»	»	13
Huile de pétrole	46,5	0,057	»	»	14,5
Méthane	»	»	6	12	12,9
Pentane	»	0,034	1,1	9	9,5
Hexane	»	0,048	1,3	12,7	13,1
Heptane	»	0,047	1,1	12,3	12,9
Octane	»	0,049	1,0	12,6	13,1
Nonane	12	0,045	0,83	11,6	12,1
Acétylène	»	»	2,8	7	8,9
Amylène	»	0,046	1,6	11,9	12,8
Benzine	»	0,044	1,5	11	11,6
Toluène	»	0,049	1,3	11,4	11,8
Térébenthène	30,5	0,042	0,73	10,2	10,9
Naphtaline	69	»	»	»	»
Acétone	»	0,073	2,9	11,6	12,7
Alcool méthylique	8	0,081	6	9	10,8
» éthylique	13,5	0,060	3,07	9,2	10,3
» propylique	25	0,065	2,55	11,5	12,5
» isopropylique	17	0,068	2,65	12	12,7
» isobutylique	27,5	0,053	1,68	10,1	10,8
» allylique	25	0,074	3,04	12,5	13,4
» amylique	38	0,045	1,19	9,0	9,5
Acide acétique	36	0,103	4,05	8,1	8,9
Éther ordinaire (ox. d'éthyle)	»	0,060	1,9	11,7	12,5
Acétate d'éthyle	»	0,087	2,3	11,7	12,3
Azotate d'éthyle	»	0,145	3,8	»	12,2

» En laissant à part l'hydrogène et le sulfure de carbone, dont l'inflammabilité est très grande, on remarquera que pour tous les autres corps étudiés la chaleur de combustion du mélange limite, pris sous un volume moléculaire, est comprise entre 9^{Cal} et 13^{Cal}, et que pour le plus grand nombre elle est comprise entre 12^{Cal} et 13^{Cal}, nombres dont l'écart est inférieur aux erreurs possibles d'expérience. On peut donc dire que, d'une façon générale, la limite d'inflammabilité du plus grand nombre des composés du

carbone correspond à une chaleur de combustion voisine de $12^{Cal},5$. Le même Tableau montre que la quantité d'oxygène consommée dans la combustion de ces mélanges est également peu variable et voisine de 11,5 pour 100 du volume total. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse spectrale de quelques minéraux non conducteurs par les sels fondus et réactions des éléments.* Note de M. **A. de Gramont**, présentée par M. Friedel.

« Voici quelques applications de la méthode que j'ai eu l'honneur d'exposer ici dans une Communication antérieure ([1]) et qui permet d'obtenir les spectres de lignes des éléments contenus dans les minéraux ou les précipités non conducteurs en exposant ceux-ci, pulvérisés et fondus avec un carbonate alcalin, à l'action de l'étincelle condensée.

» Le *lithium* recherché par l'emploi du carbonate de sodium est excessivement sensible : pour de très faibles traces il est décelé par ses raies rouge (670,8) et orangée (610,4) que l'on obtient même directement à froid en faisant rejaillir l'étincelle condensée à la surface d'un morceau de triphane ou de lépidolite.

» Le *sodium* se manifeste par le doublet rouge et le doublet vert le moins réfrangible, qui en indiquent des quantités variables entre 0,01 et 0,001, la double raie jaune D étant d'ailleurs toujours amenée, soit par le sel fondu, soit par la substance étudiée.

» Le *potassium* est très peu sensible par ce procédé. On le reconnaît surtout à son groupe vert $K\alpha$(583-578), et à sa raie violette 404,6, moins caractéristique mais donnant une meilleure réaction.

» Le *rubidium* à l'état de traces non dosables est facilement reconnaissable par ses deux lignes violettes (421,6) et (420,2).

» Le *cœsium* paraît aussi sensible par ses lignes bleues (459,3) et (455,6).

» Les métaux alcalino-terreux sont tout particulièrement aisés à déceler en très faibles quantités par les lignes capitales, les dernières à disparaître de leurs spectres de lignes et qui sont : pour le *calcium*, dans le bleu (445,5)(443,5)(442,6), et surtout dans le violet (422,7), ainsi que (396,9) et (393,4) dans l'ultra-violet; ces trois dernières lignes coïncident, on le sait, avec G, H et K du spectre solaire; pour le *strontium,* dans le bleu (460,8), dans l'indigo (430,6) et dans le violet (421,6); pour le *baryum*, dans le rouge et l'orangé (649,7) et (614,2), dans le vert (577,8) (553,6)(493,4) et dans le bleu (455,4).

» Le *magnésium* est caractérisé avec sensibilité par le triplet vert $Mg\alpha$, bien connu, et le *glucinium* par la raie bleue (457,3), facile à voir mais notablement moins délicate.

» Le *manganèse* qui, par la méthode d'analyse directe, ne se manifestait pas, même dans les minéraux à éclat métallique comme la haussmannite, est facilement décelé avec

([1]) *Comptes rendus*, 18 avril 1898.

les sels fondus par son groupe de cinq raies bleues Mnα(482-475). Il en est de même pour le *chrome* très bien caractérisé par sa triple raie verte (520,9)(520,6)(520,5), les deux dernières paraissant confondues avec une dispersion moyenne.

» Le *fer* et le *nickel* au contraire ne devront pas être recherchés par cette méthode, et si leurs raies ne sont pas observées il n'en faudra pas conclure à leur absence dans le corps étudié.

» L'*aluminium* dont la recherche au moyen de l'analyse spectrale est en général déconseillée dans les traités spéciaux, m'a donné au contraire une bonne réaction par son doublet rouge (624,5)(623,5) amené avec une grande sensibilité par une faible quantité d'alumine en présence du carbonate de lithium, de beaucoup préférable dans ce cas au sel de sodium.

» Le *vanadium*, qui donne aussi facilement son spectre dans les sels fondus que dans les minéraux dissous par ceux-ci, se manifeste surtout par un groupe de fortes raies dans l'indigo dont la moins réfrangible (440,8) est la plus persistante et la plus sensible, et qui s'étend jusqu'à (438,0).

» Le *zirconium* est aisément reconnaissable à son groupe de cinq lignes entre (481,6) et (469) dans le bleu, parmi lesquelles (474,0) est la plus forte et la dernière à disparaître.

» Je ne parlerai pas des spectres de lignes des métalloïdes déjà décrits dans de précédents travaux, où j'en avais fait l'étude dans les minéraux ou dans les sels fondus. Je ferai observer seulement que leur sensibilité, très grande dans les composés où ils ne sont pas combinés à l'oxygène, tels que les sulfures, séléniures, tellurures, chlorures, bromures, iodures, devient au contraire assez faible dans les oxysels correspondants, dont la dissociation exige une forte condensation (4 à 6 jarres) pour faire apparaître les lignes des métalloïdes. Dans ce cas l'emploi du carbonate de sodium m'a paru donner de bien meilleurs résultats que celui de lithium.

» Un certain nombre de minéraux étudiés par cette méthode ont donné, au moyen des réactions spectrales que je viens d'exposer, le diagnostic des éléments suivants :

» *Orthose adulaire*, du Saint-Gothard et des Grisons : silicium, aluminium, potassium, sodium, baryum, calcium et parfois magnésium.

» *Orthose cassinite*, Blue-Hill (États-Unis) : mêmes spectres, mais baryum beaucoup plus développé, et sans magnésium.

» *Albite*, de Modane : silicium, aluminium, sodium, calcium, magnésium.

» *Albite péristérite*, Villeneuve-Canada : même spectre, calcium plus développé.

» *Oligoclase*, de Bakersville (États-Unis) : silicium, aluminium, sodium, calcium, baryum; d'Ytterby (Suède) : même spectre, moins le baryum, et plus la raie capitale (421,6) du strontium.

» *Labrador*, côte du Labrador : silicium, aluminium, sodium, calcium.

» *Anorthite*, de la Somma et de la Nouvelle-Calédonie : silicium, aluminium, sodium, calcium, magnésium. Le spectre du calcium est beaucoup plus développé et plus brillant que dans les autres plagioclases dont il permet de distinguer l'anorthite au premier aspect du spectre total.

» *Pétalite*, d'Utö (Suède) : par Na^2CO^3, silicium, lithium, calcium, rubidium, aluminium (mieux visible avec Li^2CO^3).

» *Pollux*, Hébron (États-Unis) : par Na^2CO^3, silicium, cœsium, lithium, calcium et par Li^2CO^3, aluminium, sodium.

» *Rhodonite,* vallée de Louron (Hautes-Pyrénées) : silicium, manganèse, calcium, aluminium.

» *Émeraude béryl,* Limoges : silicium, aluminium, sodium, glucinium, calcium.

» *Grenat spessartine,* Saint-Marcel (Piémont) : silicium, aluminium, manganèse, calcium.

» *Zircon,* Miask (Oural) : silicium, zirconium, aluminium, calcium.

» *Axinite,* Oisans : silicium, aluminium, calcium, manganèse, magnésium.

» *Garniérite* vert pâle, de Kanala (Nouvelle-Calédonie) : silicium, magnésium, aluminium, mais pas de raies du nickel, présent cependant à 3 ou 4 pour 100.

» *Sphène,* de Zermatt : silicium, calcium, titane, aluminium.

» *Aerinite,* de Caserras (Aragon) : silicium, calcium, aluminium, magnésium, baryum, vanadium.

Calcaires : plusieurs d'entre eux ont donné, au milieu du spectre de lignes de calcium, le triplet vert du magnésium et quelques raies du strontium.

» *Célestine,* Sicile : strontium, baryum, soufre difficile à faire apparaître.

» *Sidérochrome,* Silésie : chrome, magnésium, calcium ; de Brousse (Asie Mineure) : même spectre et, de plus, silicium, aluminium, sodium.

» *Blende,* Santander et Pierrefitte : zinc, soufre et parfois argent, cadmium, calcium, aluminium.

» *Cryolite,* Grœnland : fondue directement sans aucun sel interposé, aluminium, sodium, lithium, silicium, magnésium, calcium.

» Ce procédé, on le voit, donne des résultats satisfaisants pour la plupart des corps simples, mais avec une sensibilité inégale. A l'occasion on pourra simplifier le spectre étudié par la réduction du condensateur à une seule jarre qui ne laisserait plus apparaître seulement que les raies capitales des métaux. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la safranine.* Note de M. Georges-F. Jaubert, présentée par M. Friedel.

« A la suite de la Note que j'ai publiée ici même ([1]) relative à la synthèse de la safranine par condensation d'une amine aromatique paranitrosée avec un dérivé monoalcoylé de la métaphénylènediamine, synthèse exprimée par le schéma suivant et démontrant, selon moi, la structure *symétrique* de la safranine :

```
                              OAz                           Az
         /\                      \/\                    /\/\\/\
        |  |                      |  |                  |  |  |  |
H²Az — |  | — AzH      +          |  |      =   H²Az — |  |  |  | = AzH
         \/    |                   \/\                   \/\/\/
               R                      AzH²                  Az
                                                            |
                                                            R
```

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXI, p. 947 ; 1895.

M. Nietzki, le promoteur de la formule *asymétrique* de la safranine, m'a fait remarquer (¹) que cette condensation pouvait tout aussi bien être interprétée de la façon suivante :

H^2Az — — AzH — R
+ =
AzO
AzH^2

H^2Az — — Az, R, — Az
AzH^2

» Cette interprétation infirmant la justesse de la formule symétrique, j'ai étudié un cas particulier du procédé général de synthèse que j'ai trouvé, cas exclu par le schéma *asymétrique*. En effet, l'interprétation de M. Nietzki montre que la synthèse de la safranine serait impossible par le procédé que j'ai proposé, chaque fois que le radical phénylique R est doublement substitué en ortho par rapport à l'azote. Il en est ainsi pour la trinitrophényl-méta-phénylènediamine, dont la condensation avec la nitrosoaniline est incompatible avec la formule asymétrique :

AzO^2
H^2Az — AzH —
AzH AzO^2 — AzO^2
AzH^2

Formule asymétrique.

Az
H^2Az — = AzH
Az
AzO^2 AzO^2
AzO^2

Formule symétrique.

tandis qu'avec le schéma symétrique que j'ai proposé cette condensation doit avoir lieu avec la plus grande facilité.

» L'expérience étant venue vérifier cette manière de voir, cette nouvelle synthèse démontre, cette fois d'une manière définitive, que la structure des safranines est symétrique et peut être représentée par le schéma

(¹) *D. chem. Gesellschaft*, t. XXVIII, p. 1354.

suivant :

Az

H^2Az —   = AzH

Az

R

» *Synthèse de la trinitrophénosafranine.* — On chauffe au réfrigérant ascendant un mélange de 5^{gr} de chlorure de picryle, 5^{gr} de chlorhydrate de m.-phénylènediamine, 5^{gr} d'acétate de soude anhydre et 50^{cc} d'alcool. Au bout de deux heures la réaction est terminée; on laisse refroidir et l'on filtre les cristaux rouges qui se sont séparés, on les lave à l'eau et on les sèche au bain-marie.

» La trinitro-m.-aminodiphénylamine, qui répond à la formule suivante :

AzH^2

AzH

AzO^2 AzO^2

AzO^2

cristallise dans l'acétone en prismes orangés fusibles à 207°, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, facilement solubles dans les alcalis caustiques.

» Un dosage d'azote a donné les résultats suivants :

Calculé pour $C^{12}H^9O^6Az^5$ pour 100................	$Az = 21,94$
Trouvé » » pour 100................	$Az = 21,13$

» En oxydant en solution acétique des quantités équimoléculaires de trinitro-m.-aminodiphénylamine et de p.-phénylènediamine, on obtient une indamine verdâtre qui se transforme intégralement en trinitrophénosafranine par simple ébullition de sa solution alcoolique.

» La trinitrophénosafranine possède un pouvoir colorant considérable et teint le coton mordancé au tanin et à l'émétique en rouge rubis.

» *Synthèse de la trinitrodiméthylphénosafranine.* — Cette matière colorante prend naissance soit dans l'action du chlorhydrate de nitrosodimé-

thylaniline sur la trinitro-m.-aminodiphénylamine, soit dans l'oxydation de quantités équimoléculaires de p.-phénylènediamine et de trinitro-m.-diméthylaminodiphénylamine.

» Le dérivé diméthylé de la m.-phénylènediamine, qui est le point de départ de cette synthèse, s'obtient facilement par condensation du chlorure de picryle avec la m.-aminodiméthylaniline :

» On chauffe au réfrigérant ascendant, pendant cinq ou six heures, un mélange de 11^{gr} de chlorhydrate de m.-aminodiméthylaniline, 5^{gr} d'acétate de sodium anhydre, 12^{gr} de chlorure de picryle et 250^{cc} d'alcool. Par refroidissement il se sépare des cristaux rouges que l'on filtre et lave à l'eau froide ; ils répondent à la formule suivante :

$$\underset{(2.4.6)}{(AzO^2)^3} - C^6H^2 - \underset{(1)}{AzH} - C^6H^4 - \underset{(3)}{Az(CH^3)^2}.$$

» Pour la synthèse de la safranine diméthylée, on dissout à l'ébullition 5^{gr} du dérivé ci-dessus dans 120^{gr} d'acide acétique glacial auquel on ajoute une solution bouillante de 5^{gr} de chlorhydrate de p.-phénylènediamine et 3^{gr} d'acétate de sodium anhydre dans 100^{gr} d'acide acétique glacial. On refroidit le tout avec de la glace et l'on oxyde le mélange en ajoutant $1^{gr},2$ de bichromate de potassium en solution dans 30^{cc} d'eau froide ; l'indamine se sépare aussitôt ; on la filtre, lave à l'eau froide et met à bouillir avec de l'alcool. L'indamine intermédiaire se transforme bientôt en safranine que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles vertes se dissolvant facilement dans l'eau avec une couleur cramoisie et répondant à la constitution suivante :

Az

H^2Az — [trois noyaux] $= Az(CH^3)^2Cl$

Az

AzO^2 [noyau] AzO^2

AzO^2

» Un dosage d'azote et de chlore a donné les résultats suivants :

Calculé pour $C^{20}H^{16}Az^7O^6Cl$...	Az pour 100 = 20,18	Cl pour 100 = 7,31
Trouvé » » ...	» = 19,84	» = 8,02

» La trinitrodiméthylphénosafranine teint le coton mordancé au tanin et à l'émétique en un violet rouge très résistant. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure d'aluminium et du chlore en présence du chlorure d'aluminium sur le chloral anhydre* [1]. Note de M. **A. Mouneyrat**, présentée par M. Friedel.

« Alphonse Combes (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t, XII, p. 269), en chauffant à 70° un mélange de chlorure d'aluminium et de chloral anhydres, dans les proportions correspondant à l'équation

$$(\alpha)\qquad (CCl^3 - COH)^3 + AlCl^3 = (CCl^2 = CCl^2)^3 + Al(OH)^3$$

a obtenu du perchloréthène ($CCl^2 = CCl^2$) et une huile que ce savant a démontré être un polymère du chloral. D'après cet habile chimiste, ainsi que l'indique l'équation (α), le corps ($CCl^2 = CCl^2$) résulte de l'action directe du chlorure d'aluminium sur le chloral. En employant les mêmes proportions de réactifs et en chauffant à la température du bain-marie le mélange ($CCl^3 - COH + AlCl^3$), jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'acide chlorhydrique, j'ai trouvé des résultats différant sur certains points de ceux d'Alphonse Combes.

» J'ai, dans ce traitement, obtenu une huile rougeâtre, laquelle, après plusieurs lavages à l'eau chlorhydrique et dessiccation, soumise à la distillation fractionnée, m'a donné : au-dessous de 100° du chloral inaltéré, à 120°-121° du ($CCl^2 - CCl^2$), à 159°-160° une quantité notable de pentachloréthane ($CCl^3 - CCl^2H$); au-dessus de 160° une huile épaisse, lourde, identique à celle d'Alphonse Combes. Cette expérience nous montre ce fait intéressant qu'une partie du chlorure d'aluminium s'est comportée, pour donner ($CCl^3 - CCl^2H$), vis-à-vis du chloral, exactement comme aurait pu faire le pentachlorure de phosphore, c'est-à-dire qu'on a

$$3(CCl^3 - COH) + (AlCl^3)^2 = (CCl^3 - CCl^2H)^3 + Al^2O^3.$$

» Le pentachloréthane ainsi formé se transforme ensuite (je le démontrerai dans la suite) en perchloréthène ($CCl^2 = CCl^2$) sous l'influence du chlorure d'aluminium, conformément aux équations

$$(1)\qquad CCl^3 - CCl^2H + AlCl^3 = CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 + HCl$$

$$(2)\qquad CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 = CCl^2 = CCl^2 + AlCl^3.$$

» Il semble donc que la formation de ($CCl^2 = CCl^2$) n'est pas directe;

---

(1) Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne.

elle est le résultat de la décomposition de $CCl^3 - CCl^2H$ sous l'influence de($AlCl^3$).

» M. H. Gautier a montré (*Comptes rendus*, t. CI, p. 1161) que le chlore, agissant sur le chloral à la lumière diffuse, donne du tétrachlorure de carbone (CCl^4), de l'acide chlorhydrique et du chlorure de carbonyle ($COCl^2$). J'ai pensé que, grâce à la propriété que possède le chlorure d'aluminium de donner du ($CCl^2 = CCl^2$), du ($CCl^3 - CCl^2H$) en agissant sur le chloral, en chlorant ce dernier corps en présence du chlorure d'aluminium on aurait des résultats différant de ceux obtenus par M. H. Gautier.

» Dans un ballon de 1000^cc^ de capacité, surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical, j'ai versé 500^gr^ de chloral anhydre, puis, par petites portions, 250^gr^ de chlorure d'aluminium parfaitement anhydre et bien pulvérisé. La masse alors complètement solide est portée, à l'aide d'un bain de paraffine, à 75°-80°; après fluidification complète de la masse, j'y ai lancé un courant régulier de chlore bien sec. Ce gaz est entièrement absorbé et il se produit un abondant dégagement d'acide chlorhydrique; au bout de quelque temps, les parois du ballon, ainsi que le tube amenant le chlore dans la masse, se recouvrent de magnifiques cristaux blancs à odeur très prononcée de camphre. Lorsque le chlore cesse d'être absorbé, la masse alors complètement solide est projetée par petites portions dans l'eau chlorhydrique. Il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique et une petite quantité de $COCl^2$, tandis qu'à la surface de l'eau vient surnager une poudre blanche à odeur de camphre; cette poudre séchée est purifiée par sublimation.

» Ce corps fond à 187°-188° en tube capillaire et bout à 185°; l'analyse lui assigne la formule C^2Cl^6, c'est de l'hexachloréthane $CCl^3 - CCl^3$. C'est là un bon moyen de préparer ce corps, car les rendements varient entre 75 et 80 pour 100 du poids du chloral employé.

» La formation de ($CCl^3 - CCl^3$) dans cette réaction s'explique facilement d'après l'expérience précédente; elle résulte, en effet, de la fixation du chlore sur $CCl^2 = CCl^2$ au fur et à mesure de sa formation, ainsi que l'indiquent les équations

$$(1) \quad (CCl^3 - COH)^3 + (AlCl^3)^2 = (CCl^3 - CCl^2H)^3 + Al^2O^3,$$
$$(2) \quad CCl^3 - CCl^2H + AlCl^3 = CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 + HCl,$$
$$(3) \quad CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 = CCl^2 = CCl^2 + AlCl^3,$$
$$(4) \quad CCl^2 = CCl^2 + Cl^2 = CCl^3 - CCl^3.$$

» Pour interpréter les expériences précédentes, j'ai avancé que le chlorure d'aluminium, agissant sur le pentachloréthane, provoquait le départ d'une molécule d'acide chlorhydrique pour donner du perchloréthène ($CCl^2 = CCl^2$). Pour vérifier cette hypothèse, j'ai placé dans un ballon bien sec, plongeant dans un bain-marie et surmonté d'un réfrigérant ascen-

dant, 200gr de $CCl^3 - CCl^2H$ dépourvu de toute trace d'eau avec 10gr de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. J'ai chauffé à 100°, en ayant soin d'agiter de temps à autre le ballon; déjà à 70°, de l'acide chlorhydrique se dégage; à la température de l'eau bouillante, ce dégagement est rapide et parfaitement régulier. Lorsqu'il cesse, l'opération est terminée. Le liquide obtenu est jeté dans l'eau chlorhydrique, entraîné à la vapeur, séché et distillé. Il passe tout entier entre 120°-121°; l'analyse lui assigne la formule C^2Cl^4; à la lumière du jour, il fixe 2 atomes de brome, pour donner $CCl^2Br - CCl^2Br$. Ce corps est donc du bichlorure de carbone ($CCl^2 = CCl^2$). C'est là le meilleur procédé de préparation de ce produit; les rendements sont théoriques.

» Je crois que le chlorure d'aluminium, pour donner $CCl^2 = CCl^2$, doit au préalable former avec $CCl^3 - CCl^2H$ un composé organométallique, avec élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique; puis ce composé doit se détruire pour régénérer le chlorure d'aluminium et donner ($CCl^2 = CCl^2$).

» Les équations suivantes expriment cette hypothèse :

$$(1) \qquad CCl^3 - CCl^2H + AlCl^3 = CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 + HCl,$$
$$(2) \qquad CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 = CCl^2 = CCl^2 + AlCl^3.$$

On conçoit ainsi qu'une quantité relativement très faible de chlorure d'aluminium suffise pour transformer de grandes quantités de pentachloréthane.

» Cette réaction (et bien d'autres que je donnerai dans la suite) nous montre nettement que le chlorure d'aluminium jouit de la propriété de créer, sur les carbures d'hydrogène chlorés de la série grasse, des doubles liaisons éthyléniques. Me basant sur cette dernière propriété, j'ai réalisé, à l'aide de ce puissant agent de synthèse, une méthode de chloruration dans la série acyclique.

» Si, dans le mélange précédent ($CCl^3 - CCl^2H + AlCl^3$), chauffé à 100° à l'aide d'un bain-marie, on lance un courant de chlore sec, le bichlorure de carbone, au fur et à mesure de sa formation, va perdre sa double liaison pour fixer deux atomes de chlore et fournir ainsi de l'hexachloréthane $CCl^3 - CCl^3$:

$$(1) \qquad CCl^2 = CCl^2 + Cl^2 = CCl^3 - CCl^3.$$

C'est, en effet, ce qui a lieu; les rendements en hexachloréthane sont théoriques; c'est le meilleur procédé de préparation de ce dernier corps.

» Le brome sec, ajouté goutte à goutte au mélange de pentachloréthane et

de chlorure d'aluminium, porté à 100°, se fixe également sur $CCl^2 = CCl^2$ formé, pour donner, avec de bons rendements, le dibromotétrachloréthane symétrique $CCl^2Br - CCl^2Br$:

$$CCl^2 = CCl^2 + Br^2 = CCl^2Br - CCl^2Br. \text{ »}$$

CHIMIE AGRICOLE. — *Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates.* Note de M. **Léo Vignon.**

« On sait que le dosage de l'acide phosphorique solubilisé, dans les superphosphates et dans les engrais chimiques, comprend, pratiquement, trois cas :

» 1° Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau;

» 2° Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau et de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque, *réunis;*

» 3° Dosage *séparé* de l'acide phosphorique soluble dans l'eau et de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque.

» Les expériences que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie visent ce troisième cas.

» Pour doser séparément l'acide phosphorique soluble dans l'eau et l'acide phosphorique soluble dans le citrate, on procède ordinairement de la façon suivante :

» Le phosphate est d'abord épuisé par l'eau, puis le résidu est repris et traité par la solution de citrate d'ammoniaque. On précipite ensuite *séparément* l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien dans le liquide provenant du traitement à l'eau, et dans le liquide obtenu par le traitement au citrate. Toutes ces opérations doivent être effectuées en observant rigoureusement les prescriptions du Comité des stations agronomiques et des laboratoires agricoles.

» J'ai observé que si l'échantillon analysé renferme *beaucoup* d'acide phosphorique soluble dans l'eau et une *petite quantité* d'acide phosphorique soluble dans le citrate, la précipitation de cette forme de l'acide phosphorique ne s'effectue pas toujours complètement en un délai de quelques heures.

» Des échantillons de superphosphate, traités par la méthode que je viens d'indiquer, ont donné :

» 1° Après huit heures de précipitation :

	Superphosphate d'os.	Superphosphates minéraux.	
	I.	II.	III.
Acide phosphorique soluble à l'eau.....	14,32	14,13	10,20
» au citrate..	0,77	0,27	3,10
Somme....................... ..	15,09	14,40	13,30

» 2° Après quinze heures de précipitation :

	Superphosphate d'os.	Superphosphates minéraux.	
	I.	II.	III.
Acide phosphorique soluble à l'eau.....	14,32	14,13	10,20
» au citrate..	1,08	0,45	3,18
Somme........................	15,40	14,58	13,38

» Les résultats sont autres si l'on mélange préalablement la solution aqueuse et la solution de citrate ayant servi à épuiser l'échantillon.

» J'ai obtenu, en effet, pour les superphosphates examinés (après douze heures de précipitation) :

	Superphosphate d'os.	Superphosphates minéraux.	
	I.	II.	III.
Acide phosphorique soluble à l'eau et au citrate (mélangés)..................	17,79	14,94	13,91

» On a donc :

Acide phosphorique soluble au citrate.

	I.	II.	III.
Dosage direct........................	1,08	0,45	3,18
Par différence (soluble eau et citrate — soluble eau)...................... ..	3,47	0,81	3,71

» On est donc exposé, par le dosage direct, à trouver pour l'acide phosphorique soluble dans le citrate des nombres trop faibles, quand celui-ci est en petite quantité. Il est vrai que la formation du phosphate ammoniaco-magnésien peut être favorisée par une agitation mécanique continue, et par l'application d'une température de 25° à 30°; mais ces conditions compliquent l'analyse et ne sont pas toujours faciles à remplir.

» La méthode du dosage par différence donne plus de garanties. Il est facile de comprendre pourquoi le phosphate ammoniaco-magnésien, en raison de sa masse, a plus de tendance à se déposer intégralement dans le mélange eau et citrate que dans le citrate seul pouvant être très pauvre en acide phosphorique.

» En résumé, pour doser *séparément*, dans un superphosphate ou un engrais, l'acide phosphorique soluble à l'eau et l'acide phosphorique soluble au citrate, il est indiqué de doser directement l'acide phosphorique soluble dans l'eau, *ensemble* l'acide phosphorique soluble à l'eau et au citrate, et *par différence* l'acide phosphorique soluble dans le citrate. »

ZOOLOGIE. — *Nouvelles observations sur les* Peripatus.
Note de M. **E.-L. Bouvier**, présentée par M. A. Milne-Edwards.

« La Note que j'ai publiée récemment dans les *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences avait pour objet de montrer que les Péripates sont vraisemblablement d'origine américaine, et qu'il existe des formes de passage entre leurs espèces du nouveau monde et celles de l'ancien; aujourd'hui, j'ai pour but de faire connaître un Péripate nouveau dont l'intérêt propre est de bien mettre en évidence les caractères des représentants les plus primitifs du genre.

» Ce Péripate appartient, comme le *P. Tholloni*, à la collection du Muséum; il a été recueilli à Popayan, dans la Nouvelle-Grenade (Colombie), par un voyageur dont le nom ne nous est pas resté. Capturé dans une maison, il avait rejeté un liquide abondant par ses tentacules postérieurs et se trouvait en partie inclus dans cette sécrétion que l'alcool avait coagulée.

» Autant il est difficile de séparer les unes des autres la plupart des espèces américaines, autant celle-ci a des traits éminemment caractéristiques.

» Par la forme générale du corps, l'animal ressemble assez au *P. Moseleyi :* il se dilate régulièrement et fortement des extrémités au milieu et mesure, dans cette région, $8^{mm},8$; sa longueur totale, abstraction faite des tentacules, étant de 73^{mm}.

» Les plis transverses de ses téguments ne sont pas interrompus sur la ligne médiane dorsale, qui est déprimée, mais s'y atténuent sensiblement; sur le dos, ils sont ornés de petites papilles coniques et allongées transversalement, qui forment plusieurs rangées irrégulières dans chaque pli; çà et là, de très grosses papilles coniques ou subcylindriques interrompent ces rangées et occupent toute la largeur du pli. Ces grosses papilles sont peu nombreuses et ressemblent à des verrues éparses sur les téguments de l'animal; plus abondantes et un peu plus réduites au voisinage des pattes, elles manquent complètement sur la face ventrale et sur les appendices, et sont remplacées, dans ces régions, par des papilles semblables à celles du *P. Edwardsii.*

» Les antennes sont à peine dilatées en avant et comptent environ quarante-sept anneaux. Les mâchoires ont l'une et l'autre quatre dents, y

compris la grande dent interne; sur la mâchoire interne se trouve, en outre, une rangée de cinq ou six dents plus petites. Aucune espèce connue ne présente une armature dentaire aussi compliquée.

» Les pattes sont au nombre de trente-sept paires; on sait qu'il y en a jusqu'à trente-six dans le *P. quitensis* Schmarda, et plus de quarante dans le *P. torquatus* Kennel. Elles sont très aplaties d'avant en arrière, presque laminiformes et, bien que cette apparence puisse être due en partie à l'action de l'alcool, il est certain que l'animal vivant doit se faire remarquer par la forme aplatie et, jusqu'à un certain point, annélidienne de ses appendices. Ce n'est point là, du reste, la seule particularité intéressante que présentent ces derniers. Leurs arceaux spinuleux en fer à cheval sont au nombre de cinq, et parfois même on peut observer dans l'animal les ébauches d'un sixième; les pattes des paires pénultième et antépénultième en ont seulement quatre comme les pattes normales des autres espèces américaines, et celles de la dernière paire, comme de coutume, n'en ont plus que deux. La partie des pattes qui se termine par les griffes est non moins bien caractérisée, car elle porte à son sommet deux papilles en avant et deux papilles en arrière, tandis que les autres espèces de Péripates n'ont qu'une papille sur la partie postérieure de leurs appendices.

» La fossette à téguments minces que présentent les pattes sur leur face ventrale est au moins aussi développée que dans les autres espèces américaines, mais les pores néphridiens des pattes de la quatrième et de la cinquième paire sont un peu différemment situés : ils produisent une profonde échancrure et même une solution de continuité dans l'arceau spinuleux intermédiaire. Au fond, ils occupent la place même où on les trouve chez tous les *Peripatus*.

» L'orifice génital est compris entre les pattes de l'avant-dernière paire comme dans les autres espèces américaines.

» L'exemplaire que j'ai étudié appartient au sexe femelle, il n'avait pas d'embryons dans ses matrices.

» Par ses pattes très nombreuses et aplaties, par l'armature complexe de ses mâchoires, par les quatre papilles et par les cinq arceaux spinuleux de ses extrémités, cette espèce présente des caractères plus primitifs qu'aucun autre Péripate et se rapproche, par conséquent, davantage de la forme annélidienne dont provient le groupe. Comme elle est d'ailleurs très facilement reconnaissable aux grosses papilles tuberculiformes qu'elle présente sur la face dorsale, je propose de lui donner le nom de *Peripatus tuberculatus*. »

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'oxyde de carbone contenu normalement dans le sang.* Note de M. **Maurice Nicloux** (1), présentée par M. Henri Moissan.

« Nous avons montré en décembre 1897, M. Desgrez et moi (2), que l'anesthésie chloroformique fait augmenter la proportion du gaz combustible du sang. La décomposition du chloroforme en solution aqueuse avec production d'oxyde de carbone (3) nous a fait admettre que cette augmentation était due à ce composé. L'appareil employé fut alors le grisoumètre de M. Gréhant.

» Peu de temps après (4), M. de Saint-Martin, répétant nos expériences, signalait dans le sang la présence normale d'une petite quantité d'oxyde de carbone, mais attribuait à ce moment l'origine de l'oxyde de carbone trouvé à l'analyse à l'action des réactifs, acide acétique ou tartrique, sur le sang lui-même.

» Enfin, M. Desgrez et moi (5), pour répondre à quelques critiques, nous avons appliqué au contrôle de nos premières recherches une méthode absolument différente, d'une sensibilité extrême, et nous sommes arrivés à des résultats du même ordre. Ce fut l'occasion pour nous de confirmer la présence de l'oxyde de carbone trouvé dans le sang par M. de Saint-Martin; mais, pour les raisons développées dans nos publications, nous n'avons pu admettre comme lui la décomposition d'une substance hématique avec production d'oxyde de carbone.

» D'ailleurs, postérieurement (6), M. de Saint-Martin abandonnait de lui-même sa première hypothèse (action des réactifs sur le sang).

» Le fait de la présence normale de l'oxyde de carbone dans le sang des animaux *vivant à Paris* se trouvant alors parfaitement établi, la question immédiatement se pose d'en connaître l'origine. On est ainsi amené à formuler les deux hypothèses suivantes qui peuvent, je crois, seules, expliquer la présence de ce gaz dans le sang :

» 1° Fixation de l'oxyde de carbone de l'air (si l'air des grandes villes en contient) par l'hémoglobine des animaux soumis aux expériences;

---

(1) Travail du laboratoire de Physiologie générale au Muséum.

(2) *Comptes rendus*, 6 décembre 1897.

(3) A. Desgrez, *Comptes rendus*, 15 décembre 1897.

(4) L. de Saint-Martin, *Ibid.*, 14 février 1898.

(5) *Comptes rendus*, 7 mars 1898, et *Archives de Physiologie*, n° 2, p. 377; avril 1898.

(6) L. de Saint-Martin, *Comptes rendus*, 4 avril 1898.

» 2° Production de ce gaz dans l'organisme lui-même.

» A première vue, une expérience simple paraît devoir résoudre la question. Il suffit de se procurer des animaux vivant à la campagne et de comparer la teneur en oxyde de carbone du sang de ces animaux au sang de ceux vivant à Paris. Si l'oxyde de carbone du sang provient de l'atmosphère, comme il est difficile d'admettre la présence de ce gaz dans l'air de la campagne, le sang des animaux qui y vivent ne devra pas en renfermer.

» J'ai fait alors l'expérience suivante :

» Le 8 avril 1898 au matin, je me procure à Ris-Orangis (Seine-et-Oise) situé à 24^{km} de Paris un chien vagabond, couchant continuellement dehors (c'est du moins ce que l'on m'a affirmé). Le chien est amené de Ris à Paris dans un compartiment dont une fenêtre est restée ouverte et en l'absence de toute fumée de tabac. Le voyage dure de $7^h 15^m$ à $8^h 10^m$. L'animal est amené aussi rapidement que possible de la gare de Lyon au laboratoire de Physiologie générale, quai Saint-Bernard.

» A $8^h 45^m$, prise de 25^{cc} de sang dans l'artère fémorale. CO pour 100^{cc} de sang : 0,16.

» A $9^h 30^m$, » » » : 0,16.

» Or, dix-sept dosages d'oxyde de carbone dans le sang d'animaux vivant à Paris m'ont donné les résultats suivants :

» Pour 100^{cc},

0,16; 0,16; 0,15; 0,18; 0,13; 0,14; 0,17; 0,14; 0,15; 0,13; 0,16; 0,18; 0,12; 0,13; 0,08; 0,12; 0,16 (1),

dont la moyenne est 0,145.

» L'identité est presque absolue.

» Cette expérience, qui paraît venir à l'appui de la seconde hypothèse, ne peut pourtant scientifiquement infirmer d'une façon absolue la première, car elle prête malheureusement à de nombreuses critiques dont les principales sont les suivantes :

» 1° Insuffisance du contrôle de la manière de vivre de l'animal;

(1) Tous ces dosages ont été faits en employant la méthode à l'acide iodique publiée aux *Comptes rendus* (7 mars 1898) et dans le Mémoire des *Archives de Physiologie* (avril 1898). Je rappelle que l'action de l'oxyde de carbone sur l'acide iodique anhydre avec mise en liberté d'acide carbonique et d'iode en quantités correspondantes, réaction signalée par M. Ditte, a été pour la première fois appliquée par M. Armand Gautier (voir Hélier, Thèse; 1896, et *Comptes rendus*, 14, 21 et 28 mars 1898) au dosage de l'oxyde de carbone dans l'air. La méthode que j'avais à ce moment proposée, basée sur cette même réaction, était analogue à celle de M. le professeur Gautier et n'en différait alors que par la substitution du dosage de l'iode au dosage de l'acide carbonique.

» 2° Arrivée et traversée dans Paris d'une durée relativement longue (trois quarts d'heure);

» 3° Une certaine quantité d'oxyde de carbone, aussi petite soit-elle, dans l'air de la ville ou de la campagne, $\frac{1}{10000000}$ par exemple, pourra toujours expliquer la petite quantité d'oxyde de carbone trouvée dans le sang, si l'on admet l'absorption continue progressive même pour des mélanges si rares (ce qui n'est pas prouvé).

» Or, on ne peut dans l'état actuel de la Science doser d'une façon certaine l'oxyde de carbone dans l'air lorsqu'il y est contenu dans la proportion de $\frac{1}{10000000}$ ou moins; de ce fait, la démonstration qui consisterait à faire respirer à un animal de l'air par *absolument exempt de* CO et à voir *diminuer* l'oxyde de carbone, ce qui aurait lieu si ce gaz venait de l'atmosphère, devient impossible à réaliser expérimentalement.

» Aussi je n'ai pas continué à refaire dans cette voie des expériences qui, prêtant aux mêmes critiques, ne pouvaient faire admettre le bien fondé de l'une ou l'autre hypothèse.

» Je donnerai dans une prochaine Note le résumé d'expériences qui tendent à établir la réalité de la seconde hypothèse : *Production de l'oxyde de carbone dans l'organisme lui-même.* »

PATHOLOGIE COMPARÉE. — *Sur les champignons intermédiaires aux* Trichophytons *et aux* Achorions. Note de M. **E. Bodin**, présentée par M. Duclaux.

« M. Sabrazès a présenté dernièrement à l'Académie des Sciences une Note relative à un *Trichophyton* du cheval qui, inoculé à la souris, a déterminé des lésions analogues au godet favique, et de ce fait il a conclu à l'existence de champignons intermédiaires, reliant entre eux les *Trichophytons* et les *Achorions* (¹).

» Il y deux ans, en avril 1896, dans mon travail sur les Teignes tondantes du cheval et leurs inoculations humaines (²), j'ai signalé et étudié pour la première fois ces champignons qui constituent des termes de passage entre les *Achorions* et les *Trichophytons*, et, au mois de juillet de la même

(¹) Sabrazès et Brengues, *Comptes rendus*, séance du 18 avril 1898.

(²) E. Bodin, *Les Teignes tondantes du cheval et leurs inoculations humaines* (Th. de Paris, avril 1896, p. 111 et suiv.).

année, j'ai présenté à la Société de Biologie une Note spéciale sur ce sujet ([1]).

» A cette époque, en effet, j'ai trouvé chez l'homme et chez les animaux (cheval, âne, veau) des lésions dont l'aspect clinique et les particularités microscopiques sont ceux des Trichophyties d'origine animale (*Kerion Celsi*, folliculites agminées), mais dont les parasites, isolés en cultures pures, offrent les caractères morphologiques et les affinités biologiques des *Achorions*.

» Ces faits m'ont amené à conclure qu'il existe un groupe de parasites *formant des termes de passage entre les* Trichophytons *et les* Achorions.

» Ce groupe de champignons intermédiaires aux *Trichophytons* et aux *Achorions* comprend d'ailleurs : d'une part, des Mucédinées dont les caractères mycologiques sont ceux des *Achorions* et dont l'expression clinique sur l'homme ou sur l'animal revêt le type de certaines Trichophyties, et j'en citais déjà en 1896 trois exemples différents; et, d'autre part, des parasites qui sont des *Trichophytons* au double point de vue morphologique et biologique, mais qui déterminent sur le vivant des lésions faviques. A cette dernière catégorie se rattachent les faits publiés récemment par M. Sabrazès, dont les expériences viennent compléter, en les confirmant, les faits que j'ai énoncés il y a deux ans, et elles aboutissent, par une autre voie, à mes conclusions. »

MINÉRALOGIE. — *Sur les minéraux des fumerolles basaltiques de Royat (Puy-de-Dôme)*. Note de MM. **A. Lacroix** et **P. Gautier**, présentée par M. Michel Lévy.

« Les travaux d'exploitation d'une carrière, ouverte à Royat dans des alternances de couches de produits de projection et de coulées minces de basalte, nous ont permis de découvrir et d'étudier le passage d'une ancienne fumerolle volcanique qui a déterminé la production de remarquables cristallisations de silicates. Aucun gisement analogue n'est connu jusqu'à présent dans les volcans du Massif central de la France.

» Les couches de produits de projection sont constituées par des cendres fines et des lapillis basaltiques poreux, renfermant en très grande

([1]) E. Bodin, *Sur les Favus à lésions trichophytoïdes* (*Société de Biologie*, 4 juillet 1896).

abondance de menus fragments ou des blocs de granite, d'arkose, d'orthose, de quartz. Ces *enclaves énallogènes* ont été fondues, tantôt à leur périphérie seulement, tantôt plus profondément, et alors elles sont transformées en une masse bulleuse.

» Le trajet de la fumerolle s'observe non seulement dans les couches formées d'éléments meubles, mais encore dans les fentes du basalte plus ou moins scoriacé. L'intérêt principal de ce gisement réside dans la netteté avec laquelle il est impossible de voir l'influence exercée sur la nature des minéraux néogènes par la composition originelle des roches modifiées par la fumerolle. La production de ces minéraux est toujours limitée au voisinage immédiat du passage de celle-ci dont la direction est jalonnée dans le basalte en place par de belles cristallisations d'oligiste spéculaire, parfois accompagné de petites aiguilles cristallitiques de pyroxène; il existe aussi des groupements réguliers par pénétration de magnétite et d'oligiste. Ces minéraux ne forment qu'un enduit de quelques millimètres à la surface du basalte, alors qu'en deçà les vacuoles de celui-ci sont souvent remplies par de petites lamelles de biotite, accompagnées d'une fine poussière d'oligiste.

» C'est surtout dans la traversée des couches de projection que la formation de silicates a été abondante, alors que, au contraire, l'oligiste y est peu fréquent; les fragments de cendre sont saupoudrés de paillettes de mica constituées par l'empilement de lamelles maclées d'une biotite blonde à axes optiques assez écartés, d'aiguilles d'augite et ensuite de lamelles de labrador (extinction $-21°$ dans g^1) souvent cerclées d'andésine (extinction $-5°$), aplaties suivant $g^1(010)$ et limitées par les faces $p(001)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}\bar{1}1)$, $c^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$.

» Les cristallisations sont beaucoup plus abondantes encore à la surface des enclaves énallogènes; les fragments de feldspath et de quartz, les blocs de granite et d'arkose, sont recouverts de cristaux de pyroxène, très allongés suivant l'axe vertical et pouvant atteindre $0^m,01$ de longueur. Ils sont appliqués sur les fragments fondus, les entourant parfois comme les mailles d'un filet, ou sont implantés dans leurs cavités bulleuses; ce pyroxène est sodique, jaune d'or (plus rarement vert), fréquemment maclé suivant $h^1(100)$ et d'une biréfringence qui se rapproche de celle de l'œgyrine, bien que les angles d'extinction soient très grands et rappellent ceux de l'augite.

» Une autre variété de pyroxène vert pâle forme des touffes de très

longues aiguilles capillaires, parfois mélangées à des aiguilles d'apatite, dans les cavités laissées entre les enclaves en partie fondues et les fragments de scories voisines qui y adhèrent.

» L'augite jaune d'or n'est pas le seul minéral formé à la surface des enclaves quand celles-ci sont constituées par des roches feldspathiques; leur surface est alors hérissée de lamelles d'orthose sodique ou d'anorthose, sur lesquelles sont implantées les aiguilles pyroxéniques. Les formes de ce feldspath sont rarement distinctes [g^1 (010), p (001), a^1 (101)].

» L'angle d'extinction dans g^1 est de $+6°$ environ, des essais microchimiques montrent que ce feldspath renferme, à peu près en égale quantité, de la potasse et de la soude et pas de chaux; quelques échantillons présentent, en outre des minéraux précédents, de petits cristaux de pseudo-brookite, d'oligiste et de magnétite, toujours peu abondants.

» Les faits qui viennent d'être exposés montrent que les roches traversées par les fumerolles ont fourni la plus grande partie des éléments nécessaires à la formation des minéraux néogènes que l'on y observe; les plagioclases sont, en effet, localisés sur les cendres basaltiques et l'orthose sur les enclaves granitiques; on ne trouve ce dernier minéral sur les grains de cendre qu'à la partie de la surface tournée du côté de l'enclave.

» Il est facile d'expliquer pourquoi les minéraux néogènes sont beaucoup plus abondants et de plus grande taille à la surface des enclaves énallogènes qu'à celle des roches basaltiques. En effet, les enclaves granitiques, sous l'influence de la haute température à laquelle elles ont été soumises au moment de leur arrachement souterrain par le magma volcanique en voie d'épanchement, ont fondu en un *verre* bulleux; celui-ci est beaucoup plus altérable par la vapeur d'eau acide que les scories basaltiques en partie constituées par des minéraux *cristallisés*. On voit nettement que c'est dans cette partie vitrifiée et à ses dépens que se sont formés les cristaux néogènes qui en renferment souvent encore des traces. Ces minéraux, du reste, ne sont certainement pas des produits de fusion formés pendant le séjour des enclaves dans le magma basaltique (1). Leur formation drusique est évidente, les aiguilles de pyroxène forment quelquefois, entre les enclaves et les grains de cendre, des touffes si délicates que le moindre souffle les dissocie. On peut affirmer d'autre part que ces cristallisations se sont effectuées grâce à l'action minéralisatrice de la vapeur d'eau apportée

---

(1) L'orthose ne se forme pas dans ces conditions, au milieu des enclaves quartzeuses des basaltes (A. Lacroix, *Les enclaves des roches volcaniques;* 1893).

par la fumerolle, car toutes les fois que les enclaves sont compactes, les recristallisations sont exclusivement limitées à leur enveloppe périphérique, alors que, dans le cas où elles ont été rendues bulleuses par fusion, les minéraux néogènes se sont produits dans toutes leurs bulles.

» Cette abondance des silicates formés sous l'influence de fumerolles volcaniques est comparable à celle qui a été observée dans les tufs de Nocera dans la Campanie, dans ceux de Santorin; elle peut être surtout rapprochée des cristallisations qui ont rendu célèbres quelques éruptions du Vésuve et notamment celle de 1872. Les nombreux silicates cristallisés drusiques des trachytes du mont Dore se sont formés par un mécanisme analogue, mais dans des conditions différentes; ils ont cristallisé, en effet, en profondeur, dans des enclaves engagées, comme en vase clos, dans le magma en voie d'épanchement, alors que ceux de Royat résultent d'une production effectuée à la pression ordinaire, à la surface du sol, aux dépens des roches déjà épanchées. »

MINÉRALOGIE. — *Sur l'apatite de certaines enclaves granulitiques du Chuquet-Genestoux (Puy-de-Dôme).* Note de MM. **A. Gonnard** et **Adelphe**, présentée par M. Fouqué.

« L'apatite est, en général, un minéral du premier stade de consolidation; elle est moulée par tous les cristaux, même par ceux du fer oxydulé. Presque toujours ce minéral reste intact, lors même que la roche qui le contient a subi des mouvements violents avant ou pendant le second stade de consolidation; ses cristaux conservent la netteté de leurs arêtes.

» Cette remarque reçoit une pleine confirmation de la découverte que l'un de nous a récemment faite de petites enclaves granulitiques à apatite dans les scories basaltiques du Chuquet-Genestoux, au pied du Puy-de-Dôme.

» On sait que ce minéral, souvent pris pour de l'émeraude par les anciens lithologues, quand la couleur en est verte, est fréquent dans les roches éruptives; mais il y est, en général, peu abondant et ne saurait être regardé que comme un élément accessoire dans la composition minéralogique de ces roches.

» Aussi, M. Alfred Lacroix, malgré le nombre considérable d'enclaves qu'il a examinées, ne l'a-t-il rencontré qu'assez rarement, et en un nombre assez restreint de localités du plateau central, dans les enclaves des scories basaltiques ou dans les pépérites de ces régions.

» Il ne mentionne guère, en effet :

» Pour le Puy-de-Dôme, que les scories basaltiques du puy de la Garde, aux environs de Billom, où l'apatite, peu abondante d'ailleurs, est accompagnée d'ilménite; celles de la Banne d'Ordenche, au mont Dore, où ce savant a observé la leucite; celles du puy de Plantat, qui contiennent du zircon en même temps que l'apatite; enfin, les tufs basaltiques d'Ardes, de Perrier et de Tinlhat, où l'apatite est plus abondante;

» Pour la Haute-Loire, les scories basaltiques du Velay, notamment du volcan du Bouchet et celles du Croustet;

» Pour le Cantal, celles du puy Mary et du Suc de Védrine;

» Enfin, pour l'Ardèche, celles des Coirons.

» L'un des gisements les plus intéressants des enclaves à apatite est peut-être celui de Rochesauve, où M. Damour signala la présence d'une très belle andésine [*Note sur un feldspath triclinique des terrains volcaniques du département de l'Ardèche* (*Bull. de la Soc. min.*, t. VI, p. 287 et 288)], étudiée plus tard par M. Fouqué (*Contribution à l'étude des feldspaths des roches volcaniques*, p. 68 et suiv.). L'apatite y larde de nombreux cristaux incolores, non seulement l'andésine englobée par la lave, mais encore de gros cristaux isolés d'augite associés à la magnétite.

» Il n'est donc pas sans quelque intérêt de mentionner ici les enclaves à apatite du Chuquet-Genestoux. Elles sont assez variées de composition; mais nous ne retenons que celles où se trouve ce minéral.

» Il s'y présente d'ailleurs dans les conditions suivantes :

» Soit au milieu d'une masse quartzeuse d'un brun foncé, soit dans des nodules d'un feldspath blanchâtre altéré, on voit des cristaux prismatiques hexagonaux, dont la couleur extérieure chocolat rappelle certaines apatites de Renfrew (Ontario-Canada), ou celle du vanadate de bismuth, connu sous le nom de *puchérite*. Ces cristaux, dont le diamètre atteint jusqu'à 3^{mm}, et dont la longueur dépasse 12^{mm}, ont, comme il est dit plus haut, conservé toute la netteté du tranchant de leurs arêtes; leurs faces sont miroitantes, et les angles pourraient en être mesurés au goniomètre de réflexion. Ils laissent une empreinte également nette dans la matière enveloppante, quartz ou feldspath, et s'en détachent très aisément. La seule modification qu'ils paraissent avoir subie est indiquée par la couleur brun rouge de leurs clivages ou de leurs cassures.

» Plusieurs cristaux de cette apatite sont intérieurement creusés d'un canal central cylindrique; peut-être ce canal était-il, comme il arrive pour

certains cristaux d'apatite bleue de la Villeder, originairement rempli d'une matière micacée (muscovite) qui a disparu !

» La roche à apatite englobée dans les scories du puy Genestoux semble être une granulite à gros éléments.

» Un essai qualitatif, le seul que nous permettait le peu de matière dont nous disposions, nous a donné, avec le molybdate d'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, les réactions de l'acide phosphorique et de la chaux. Nous avons aussi reconnu la présence d'une petite quantité de chlore dans la liqueur nitrique. Enfin, nous avons constaté l'existence d'une certaine quantité d'oxyde de fer dans cette apatite. Cette substance se rencontre parfois, il est vrai, dans les apatites normales (voir les analyses données par Des Cloizeaux, *Manuel de Minéralogie*, t. II); mais il est ici visible que la lave a fourni au phosphate de chaux de l'enclave, sinon pour la totalité, du moins pour la plus grande part, le fer qui le colore d'une façon si marquée, et dont l'essai nous a décelé une quantité assez notable. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'acidité urinaire et sa détermination*. Note de M. **Charles Lapierre**, présentée par M. Armand Gautier.

« C'est une des questions les plus complexes de l'analyse urologique, et c'est cependant l'une de celles où règne la plus grande confusion. Le médecin attachant, avec raison, une grande importance à ce dosage, en présence de la diversité des méthodes recommandées en France et à l'étranger, j'ai cru devoir reprendre cette étude. Les conclusions auxquelles je suis arrivé font l'objet de cette Note, dont le développement sera publié dans un autre Recueil :

» 1° L'acidité des urines (mesurée directement) est surtout due aux phosphates monométalliques; certains acides, tels que l'acide hippurique, contribuent pour une faible part.

» 2° L'acide urique, qui n'agit qu'indirectement [1], et les autres acides de l'urine ne peuvent à eux seuls, vu leur petite proportion, être la seule cause de l'acidité des urines; dans les conditions normales, ces corps ne correspondent qu'au quart de l'acidité totale mesurée par le procédé acidimétrique direct.

---

(1) On sait que l'acide urique agit sur PO^4Na^2H pour produire PO^4NaH^2 et $C^5H^3Az^4O^3Na$.

» 3° Les phosphates acides doivent se former dans le rein, soit par l'action de CO^2 sur les phosphates dimétalliques, soit par dialyse de ceux-ci, comme tendent à le prouver les expériences que j'ai instituées à cet effet.

» 4° En présence des indicateurs colorants, l'acide phosphorique, et, par suite, les phosphates acides ne sont jamais complètement saturés par les alcalis. Pour 1 molécule de PO^4H^3, en présence du tournesol, la saturation s'obtient avec 1^{mol},5 de soude; en présence de la phtaléine, avec 2 molécules au lieu de 3 (Berthelot, Joly, etc.).

» 5° Les résultats qu'on obtient dans le dosage direct de l'acidité urinaire, en présence de tournesol ou même de phtaléine, au moyen d'une solution titrée de soude, sont inférieurs à l'*acidité réelle* des urines, et cette méthode doit être rejetée.

» 6° Mêmes conclusions pour le dosage indirect, en présence de la phtaléine, comme le recommande M. Lépinois ([1]).

» 7° Le procédé de M. Joulie ([2]), basé sur l'apparition d'un précipité permanent de phosphate, par addition directe de sucrate de chaux à l'urine, donne des résultats de beaucoup inférieurs à ceux des précédentes méthodes et doit être également rejeté.

» 8° La chaux dissoute réagit sur le phosphate monosodique, en présence de la phtaléine, en donnant des phosphates tricalcique et disodique; en réagissant sur le phosphate disodique, elle forme un phosphate tricalcique, basique.

» 9° La seule méthode exacte de dosage de l'*acidité réelle* des urines est celle où tous les H basiques sont substitués, c'est-à-dire celle qui correspond à la formation de sels théoriquement neutres.

» 10° Entre autres procédés donnant la résolution du problème, la méthode indiquée par M. A. Gautier dans sa *Chimie biologique* ([3]), méthode basée sur l'alcalinisation préalable des urines à l'aide d'une solution titrée de soude, suivie de la précipitation par $BaCl^2$ des phosphates et autres sels, puis de la détermination de l'alcalinité résiduelle, donne la mesure exacte de l'acidité des urines. Le mode opératoire donné par ce savant peut être, pensons-nous, simplifié par la détermination de l'alcalinité d'une partie aliquote du liquide filtré (Engel et Moitessier) ([4]), et par

---

([1]) Lépinois, *Journal de Pharmacie et Chimie;* 1896.

([2]) Joulie, *Journal de Pharmacie et Chimie;* février 1898.

([3]) Arm. Gautier, *Chimie biologique*, 2e édition, p. 634; 1887.

([4]) Engel et Moitessier, *Chimie biologique*, p. 531; 1897.

l'emploi de la phénolphtaléine ajoutée directement au liquide (Lapierre).

» Comme on pouvait le prévoir, les résultats ainsi obtenus sont plus élevés que ceux fournis par les méthodes directes.

» 11° En combinant la méthode précédente avec la détermination directe de l'acidité en présence du chlorure de baryum et de la phtaléine, par la soude, sans filtration, il est possible de déterminer les quantités respectives de phosphates monosodique et disodique qu'une solution renferme; dans les urines, ces deux déterminations donneront la teneur approchée de ces deux genres de sels : phosphates monométalliques et phosphates dimétalliques. La clinique pourra tirer grand profit de cette connaissance.

» 12° Les résultats que j'ai obtenus avec douze urines différentes et avec des solutions titrées de phosphates mono- et dimétalliques, en présence ou non des acides urique et hippurique, ont confirmé ce qui précède. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Tremblement de terre du 6 mai 1898.* Documents communiqués par M. **Michel Lévy**.

« Comme suite aux documents communiqués par MM. Lœwy et Mascart, dans les deux dernières séances, M. Michel Lévy fait connaître que les appareils séismiques de Grenoble ont enregistré une secousse nord-sud, le 6 mai 1898, à $1^h 21^m 17^s$, temps moyen de Paris.

» M. Kilian a transmis à M. Michel Lévy un télégramme, lui annonçant cette secousse, le 6 mai, à $4^h 55^m$ du soir.

» Les perturbations des appareils magnétiques de Genève et de Saint-Genis-Laval ont donc bien eu comme origine un tremblement de terre séismique dont le contre-coup s'est étendu dans la Haute-Savoie, dans Saône-et-Loire, dans le Rhône, dans le Jura et dans l'Isère. »

A 4 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures un quart. J. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 23 MAI 1898.

Bulletin international du Bureau central météorologique de France. Nos 111 à 138. 1898; in-4°.

Bulletin météorologique du département de l'Hérault, publié sous les auspices du Conseil général. Année 1897. Montpellier, Ch. Boehm, 1898; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Mascart.)

Revue générale de Botanique, dirigée par M. GASTON BONNIER, Membre de l'Institut, Professeur de Botanique à la Sorbonne. Tome dixième. Livraison du 15 mai 1898. N° 113. Paris, Paul Dupont, 1898; 1 fasc. in-8°.

Ministère de l'Agriculture. Bulletin. Documents officiels. Statistique. Rapports. Comptes rendus de missions en France et à l'étranger. N° 1. Mars 1898. Paris, Imprimerie Nationale; 1 vol. grand in-8°.

L'Anthropologie. Rédacteurs en chef : MM. BOULE et VERNEAU. 1898. Tome IX. N° 2. Mars-avril. Paris, Masson et Cie; 1 vol. in-8°.

Bulletin de l'Académie de Médecine, publié par MM. J. BERGERON, Secrétaire perpétuel, E. VALLIN, Secrétaire annuel. N° 20. Séance du 17 mai 1898. Paris, Masson et Cie; 1 fasc. in-8°.

Notes orthoptérologiques, par J. PANTEL, S. J.; t. I, II, III, IV; 3 fasc. in-8°.

L'Intermédiaire des Biologistes, organe international de Zoologie, Botanique, Physiologie et Psychologie. Directeur : ALFRED BINET. Directeur-adjoint : VICTOR HENRI. 20 mai 1898. N° 14. Paris, Schleicher; 1 fasc. in-8°.

ERRATA.

(Séance du 16 mai 1898.)

Note de M. *Crova*, Sur un actinomètre absolu :

Page 1395, ligne 18, *au lieu de* thermo-électriques, *lisez* thermométriques.

Note de M. *J. Dewar*, Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium :

Page 1410, ligne 25, *au lieu de* « Enfin le 10 mai..... En cinq minutes, *lisez* Enfin le 10 mai, nous avons opéré avec de l'hydrogène refroidi à — 205° C., et sous une pression de 180^{atm}. Ce gaz s'échappait continuellement par l'extrémité d'un tube en serpentin, placé dans un vase isolant à vide, doublement argenté et de construction spéciale, entièrement entouré d'un espace maintenu au-dessous de — 200° C. Le gaz s'écoulant à raison de 300^{lit} à 400^{lit} environ par minute, l'hydrogène liquide commença à couler de ce vase isolant dans un autre doublement isolé par un troisième vase à vide. En cinq minutes.....

Page 1412, ligne 13, *au lieu de* air liquide, *lisez* hydrogène liquide.

Note de M. *Ostwalt*, Sur les verres périscopiques :

Page 1447, ligne 18, *au lieu de* sur l'arc optique, *lisez* sur l'axe optique.

Même page, ligne 24, *au lieu de* Pour le cas l'incidence, *lisez* Pour le cas d'incidence.